Ausgegeben am 13. Dezember 1950

BAND 119 NOVEMBER 1950 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

JAN 22 '51

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Müller, F. H. (Marburg/L.) und H. Schmidt (Oberursel/Taunus), Lothar Hock. Zu seinem 60. Geburtstag am 12. November 1950 (mit 1 Abb.) 65

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der T. H. Graz

Hüttig, G. F. u. O. Theimer, Zur Theorie der Adsorption I. Ein Vermittlungsvorschlag zwischen der Adsorptions-Isotherme von Brunauer, Emmett und Teller und derjenigen von Hüttig 69

Aus der Universität Allahabad, Indien

Arvind Mohan Srivastava, Schallfortpflanzung in gelatinösen Substanzen . . . 73

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Cincinnati, USA.

Fischer, M. H. u. W. J. Suer, Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz [Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. 119, 1 (1950)] (mit 4 Abb.) 85

Aus der Medizinischen Klinik der Universität Marburg/L.

Wicke, G. (Berlin-Wannsee), Die elektronenoptische Darstellung von Zellmembranen der Sojabohne (mit 12 Abb.) 94

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch Westfälischen Techn. Hochschule Aachen

Glemser, O. und G. Lutz, Über die Veränderung von Molybdäntrioxyd im Elektronenmikroskop und das Auftreten niederer Molybdänoxyde (mit 10 Abb.) 99

Wissenschaftliche Kurzberichte

Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Zur Kapillarität der Atomkerne (mit 1 Abb.) . 102

Tagungsberichte

Müller, F. H. (Marburg/L.), Bericht über die Tagung der Physikalischen Gesellschaften in Bad Nauheim vom 11.—15. Okt. 1950 (mit 1 Abb.) 104

Müller, F. H. (Marburg/L.), Bericht über die Kunststofftagung 1950 (16.—20. Okt.) in München 105

Pearce-Repenning, Delphia (Darmstadt), Bericht über die 2. Hauptversammlung des Vereins für Gerbereichemie und -technik vom 14.—16. Sept. in Regensburg . . . 106

Bücherbesprechungen . . . 109

Referate:

I. Grenzschichtforschung 110
II. Film- und Fadenforschung 112
III. Kolloidforschung 113
IV. Methoden, Apparate, Analyse 116
VI. Biochemie und Medizin 119
VII. Technische Kolloidforschung 124

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz, Buggestr. 10b** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist, in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

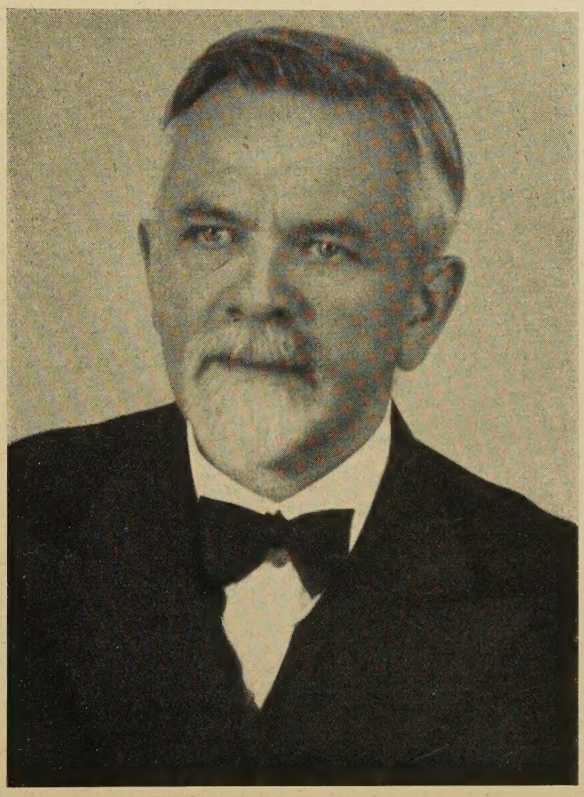
Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 119 November 1950 Heft 2



Lothar Hock

Zu seinem 60. Geburtstag am 12. November 1950

Als im Jahre 1943 Wo. Ostwald starb, war der Weiterbestand der Kolloid-Zeitschrift, dieser persönlichsten Leistung des viel zu früh Abberufenen, stark gefährdet. Damals gelang es H. Erbring, W. Scheele und dem Unterzeichneten in Zusammenarbeit mit dem Verleger, Th. Steinkopff, trotz der erheblichen Schwierigkeiten in den letzten Kriegsjahren und vor allem gegen die sonstigen auftretenden Widerstände, die sich gegen den universellen und internationalen Charakter der Zeitschrift richteten, die alte Tradition zu erhalten. Doch schon kurze Zeit später, beim Zusammenbruch 1945, war diese auf ihrem Gebiet mit Ausnahme einer russischen noch einzige Zeitschrift erneut stärkstens gefährdet.

Es ist nicht zuletzt Herrn Hocks Bereitwilligkeit zu danken, helfend einzugreifen bei Überwindung der restlichen Schwierigkeiten, so daß die Kolloid-Zeitschrift wenigstens im August 1948 wiedererscheinen konnte. Nur, wer die seinerzeitigen Verhältnisse kennt und von den zusätzlichen Mühen weiß, die damals eine herausgeberische Tätigkeit mit sich brachte, wird diese Hilfsbereitschaft Herrn Hocks voll würdigen können: Deutschland war klein geworden, und die Forschung

lag weitgehend brach. Die Beziehungen zum Ausland waren äußerst eingeschränkt. Gerade die Kolloid-Zeitschrift aber ist stets hinsichtlich ihrer Mitarbeiter und ihrer Leser stark international orientiert gewesen. So ließ sich unter diesen Umständen in keiner Weise absehen, ob es überhaupt gelingen konnte, die Zeitschrift aufrechtzuerhalten. Wurde ja nicht nur in Deutschland eine Reihe Zeitschriften neu gegründet, sondern hatten vor allem auf dem Gebiete der Kolloidik die beiden wichtigen Zeitschriften Journal of Colloid Science und Journal of Polymer Science in U.S.A. inzwischen 1945 ihren Start begonnen.

Hinzu kam, daß im Jahre 1947 der Tod auch noch R. E. Liesegang hinweggerafft hatte. So trat zugleich die Frage auf, ob und in welcher Weise der von ihm geschaffene und betreute Referateteil weitergeführt werden konnte. Wenn es schließlich gelang, auch diesen wichtigen Teil der Kolloid-Zeitschrift zu erhalten, so ist dies allein Hocks Initiative und Organisationskunst zu verdanken. Es galt, eine bisher von Liesegang weitgehend allein und in sehr individueller Weise gehandhabte Referiertätigkeit auf einen entsprechenden, neu zu schaffenden Mitarbeiterkreis zu übertragen. Dies erforderte insbesondere eine mit viel Geduld und Geschick durchgeführte Organisationsleistung, und mit Recht ist es Hocks besonderer Stolz, „das Orchester der Referenten so zu dirigieren, daß die einzelnen Instrumente in Harmonie zusammenspielen und keines davon sich vordrängt".

Für diese Leistungen und die außerordentlich kollegiale Zusammenarbeit Herrn Hock anläßlich seines 60. Geburtstages, zugleich im Namen des Verlages D. Steinkopff, zu danken, ist mir angenehmste Pflicht. Möge ihm noch ein langes, weiterhin erfolgreiches Wirken in Gesundheit beschieden sein.

***F. Horst Müller** (Marburg/Lahn)*

Als im Jahre 1915 eine militärische Stelle den Pionier Hock an das staatliche Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem abkommandierte, tat sie gut daran, denn der frühere Gymnasiast und nachmalige Doktorand Nernsts war trotz einiger hoher soldatischer Tugenden ein schlechter Soldat, und die Einsicht einer militärischen Stelle, einen derart geeigneten Mann für eine Tätigkeit vorzusehen, die nutzbringender war, als in Gesellschaft braver, aber harter Oderschiffer über Pontons, Strickleitern und dgl. Kriegsgerät gejagt zu werden, war sicher selten und lobenswert. Mit dieser Versetzung sollte Hocks Arbeitsgebiet für lange Zeit umrissen sein, denn er traf in Dahlem auf Memmler, Kindscher und den Rohstoff Kautschuk, drei Namen, die zusammengehörten, und er schickte sich an, für die Zukunft den seinen hinzuzufügen.

Nach seiner Entlassung aus dem Heeresdienst im Jahre 1918 übernahm Hock die Leitung des Laboratoriums der Kautschuk verarbeitenden Peters Union A. G. in Corbach. Hier äußerte sich seine hohe Auffassung vom „Beruf", der die tägliche fachliche Arbeit allein noch nicht genügte, und er setzte hier fort, was er als Student bereits begonnen hatte: er trug sein Wissen in die Arbeiterkreise hinein und auch dies nicht durch ein bloßes Übermitteln, sondern er lebte mit den Arbeitern und kümmerte sich um deren private und politische Belange. Prometheusschicksal, daß Hock die Industrie im Jahre 1923 trotz starker Verlockungen durch die Unternehmer verließ, mit seiner Frau zum Wagnis bereit, denn schon 1918 hatte er in der Tochter eines protestantischen Theologen eine liebe und aufopferungsfähige Gemahlin gefunden. Hock übersiedelte nach Gießen, wo er bereits bei dem geachteten und humorvollen Physikochemiker K. Schaum seine bei Nernst begonnene Doktorarbeit über das Voltoverfahren im Jahre 1922 zur Promotion für das Fach der physikalischen Chemie verwendet hatte. Bei Schaum wurde er nun Assistent, habilitierte sich 1924 für physikalische Chemie, wurde 1928 Privatdozent und 1929 a. o. Professor.

Als Hock im Jahre 1923 seine wissenschaftliche Laufbahn begann, hatte sich die Erforschung des Kautschuks im großen Ganzen nur auf dem Gebiet der chemischen Analyse bewegt. Die klassischen Arbeiten von Harries und Weber, die späteren von Hinrichsen, Kindscher, Pummerer usw. hatten verdeckt oder offen die Synthese und den Vulkanisationsprozeß zum Ziele. Erst nach einer gewissen Bereinigung dieser Gebiete betrat auch die Physik zögernd das Gebiet des Kautschuks. Zögernd nur. Denn ein Stoff, der durch seine von Probe zu Probe immer wieder wechselnde Zusammensetzung zu immer anderen Resultaten führte, war für den

Physiker durchaus unbequem. Es blieb letzten Endes der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie, vorbehalten, die Verbindung zwischen den Disziplinen zu knüpfen, und hier setzten die Arbeiten von Hock ein.

Im Jahre 1924 sagte Hock voraus, daß gedehnter Kautschuk im Röntgenlicht ein Faserdiagramm aufweisen müsse. Unterstützt wurde diese Annahme durch seinen berühmten Hammerversuch an gereckt-gefrorenem Kautschuk. Noch bevor Hock mit röntgentechnischen Möglichkeiten so weit war, das Diagramm selbst aufnehmen zu können, wurde seine Voraussage durch Aufnahmen von J. R. Katz bestätigt. Die weiteren Untersuchungen an gedehntem Kautschuk führten nun zwangsläufig zum Gough-Joule-Effekt, jener interessanten Erscheinung, daß Kautschuk beim Dehnen sich erwärmt, beim Entspannen sich abkühlt. Im Jahre 1926 konnte Hock verschiedene irrige Deutungen dieses Effekts widerlegen, z. B. solche, die annahmen, daß es sich um Reibungs- oder Kompressionswärme (infolge höherer Dichte des gedehnten Kautschuks) handle. Er konnte zeigen, daß diese Wärme, ähnlich wie beim Joule-Thomson-Effekt realer Gase, durch die Absättigung zwischenmolekularer Kräfte frei wird. Sie hat zwar ihrer Entstehung nach viel Ähnlichkeit mit der Schmelzwärme, doch Hock bezeichnete sie als „Anisotropierungswärme". Auf Grund des Gough-Joule-Effekts ist es möglich, eine Wärmekraftmaschine zu bauen, wie Wiegand in Amerika es tat. Ein Modell dieses „Wiegandschen Kautschukpendels" stellte Hock seinerzeit im Deutschen Museum in München auf.

Im Jahre 1928 veröffentlichte Hock Versuchsergebnisse über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Kautschuklösungen, ein Thema, das er auch in den folgenden Jahren noch weiterbearbeitete. Er erzielte hierbei einen quasi-vulkanisierten, zyklisierten Kautschuk. 1934 erschienen die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Wärmetönung von verschieden mastiziertem Kautschuk in verschiedenen Quellungsmitteln und nach verschiedenen Lagerzeiten nach dem Mastizieren. Alle diese Arbeiten, im Verein mit seinen Schülern verrichtet, trugen viel zum Verständnis der Konstitution des Naturkautschuks, vor allem seines mizellaren Aufbaues, bei.

Die von Hock für seine Arbeiten hauptsächlich benutzten thermodynamischen Methoden führten ihn noch auf ein anderes Feld: das der Füllstoffe. Hier bestimmte er in den Jahren 1926 bis 1932 auf dem indirekten Wege einer Bilanz verschiedener Wärmetönungen die Oberflächenenergie, die zwischen Kautschuk und einem eingemischten Füllstoff gebunden wird. Im Zusammenhang mit einem Vergleich dieser Oberflächenenergie mit den in der Technik üblichen Dehnungsprüfungen (Messungen des Energiespeicherungsvermögens) ergab sich hieraus eine sehr wertvolle Kritik über die Aktivität und die technisch noch sehr mangelhafte Ausnützung der Füllstoffe innerhalb des Kautschuks.

Neben diesen langfristigen Forschungen betrieb Hock noch eine große Zahl kleinerer Untersuchungen, die sich meist als Nebenprodukte der Hauptarbeiten ergaben. So z. B. die Bestimmung der Wärmetönung der Schwefelvulkanisation, die Ursache des Peachey-Prozesses (H_2S+SO_2) innerhalb des Kautschuks, die Konstruktion eines neuartigen Elastizitätsprüfers für Kautschuk (Kugelweitwurfapparat), anorganische, optische Studien usw.

Die Weltliteratur über die Wissenschaft des Kautschuks wurde stark bereichert durch das im Jahre 1930 von Memmler herausgegebene „Handbuch der Kautschukwissenschaft", in welchem erstmalig die gesamten wissenschaftlichen Erkenntnisse auf dem Gebiet des Kautschuks zusammengefaßt wurden. In diesem Werk verfaßte Hock das ausgezeichnete Kapitel über die Physik des Kautschuks.

Hock blieb durchaus nicht „am Kautschuk kleben", wie er dies denjenigen voraussagte, die sich damit beschäftigen. Im Gießener Institut entfaltete er eine äußerst rege, alles andere als trockene Lehrtätigkeit über alle Gebiete der physikalischen Chemie. Er versammelte daher und auch wegen der mehr kameradschaftlichen Art seiner Lehrtätigkeit, wegen seiner Liebe und Geschicklichkeit zur Durchführung aufschlußreicher Experimente in kurzer Zeit eine relativ stattliche Anzahl von Doktoranden um sich. Den Niederschlag seiner Lehrtätigkeit stellt das von J. Eggert und L. Hock herausgegebene ausgezeichnete Lehrbuch der physikalischen Chemie dar, das bis jetzt zahlreiche Auflagen und Übersetzungen in fremde Sprachen erlebte.

Das Jahr 1933 schuf für den vorwärtsstrebenden Forscher und Lehrer Hock Bedingungen, die er nicht erfüllen konnte. Überflüssig, zu sagen, daß diese Bedingungen charakterlicher Art waren. Als — nach K. Schaums Emeritierung (1935) — Erörterungen über die Möglichkeit einer Berufung denkbar wurden, versperrte ein bei späterer Gelegenheit wieder

erhärtetes Gutachten der N. S.- Dozentenschaft seine Beförderung auf einen ordentlichen Lehrstuhl, indem er als ungeeignet zum Erzieher der Studenten bezeichnet wurde. Eine Versetzung — mit einem Lehrauftrage für chemische Technologie — nach Halle (1936) vermochte er indessen angesichts der Undurchführbarkeit begonnener Arbeiten dortselbst bald wieder rückgängig zu machen. Nach dem Tode H. Reinholds (1940) leitete er das Physikalisch-chemische Institut in Gießen vertretungsweise (bis 1942). Zu einer durch P. Thiessen geförderten Betrauung mit diesem Ordinariat kam es jedoch nicht, wenn jetzt auch die Partei eine Bereitwilligkeit zum Beitritt zu belohnen winkte. Hierzu nun mangelten Hock die Dehnbarkeit und die Biegefähigkeit des Materials, das er so oft untersuchte. Und nicht gewillt, die geforderten Änderungen an seinem politischen Kolorit im geringsten vorzunehmen, verzichtete er, von einem Teil seiner Umwelt im höchsten Maße enttäuscht.

Die äußeren Schläge vermochten Hock in keiner Weise zu lähmen, und in den Jahren 1939 bis 1942 baute er, gegen widrigste Umstände sich durchsetzend, in Gießen ein allen modernen Anforderungen entsprechendes kolloidchemisches Institut auf. In hohem Maße zeigte sich Hock am Schluß des Krieges die Blindheit der in jener Zeit so beliebten Vorsehung: befreite sie ihn auf der einen Seite von einem fast unerträglichen Gewissenszwang, so nahm sie ihm auch andererseits sein Institut. Es wurde völlig von den Bomben zerstört. Die später erfolgende Auflösung der Universität Gießen war für ihn fast nur noch ein formales Zeichen einer allgemeinen Auflösung. Hock mußte, wie so viele andere, neu beginnen, und er faßte die Gelegenheit, wo sie sich bot. In jenen Tagen, da wir auf den Kohlenzügen und in den Viehwagen durch das Land fuhren, fanden wir ihn in der Volksschule seines Dorfes der Jugend das Einmaleins beibringen. Wenig später rief er die „Volkshochschule im Gleiberger Land“ ins Leben, der er sich auch heute noch mit ganz besonderer Liebe widmet, nicht etwa um in ihr ein Wissen zu verbreiten, mit dem man Geld verdienen oder in Gesellschaft glänzen soll; seine Volkshochschule will er als „pädagogische Provinz“ erkannt wissen, die den Menschen in des Wortes wahrster Bedeutung „bildet“, d. h. formt.

Seit 1946 hält Hock als apl. Professor an der Marburger Universität wieder Vorlesungen über physikalische Chemie und Kolloidik.

An diesem kurzen Abriß mag an verschiedenen Stellen schon das Menschliche von Hock durchgeschimmert haben. Sollten wir offen darüber reden, so könnte ihn nichts besser charakterisieren als allein schon die Feststellung, daß er jedem grollen würde, der ihm in dieser Hinsicht ein Lob erteilt. Tun wir es dennoch, dann eingedenk der Worte, die ein bekannter Kollege über ihn sprach: „Ihr Propagandaapparat, Herr Hock, ist eben nicht in Ordnung.“ Diese Behauptung ist allerdings unzutreffend, denn Hock besitzt überhaupt keinen Propagandaapparat, im Gegenteil, ihm eignet eine oft bis an das Unkluge grenzende Neigung zur Selbstverkleinerung, und dies zusammen mit einem oft ergötzlichen Esprit in der schriftlichen und mündlichen Unterhaltung, seine Fähigkeit, über ungerechte Zustände in Zorn zu geraten, gegenüber einer alle persönlichen Interessen hintanstellenden Bereitschaft zu helfen, ergeben das angenehm überraschende Changeant seiner Persönlichkeit.

Hock war von jeher nur ein bedingter Bejaher unserer Zivilisation. Ihre Segnungen erkennt er nur da an, wo sie eine notwendige Brücke schlagen von dem nun einmal erreichten Stand der Entwicklung zurück in die verstandene Natur, die er allerdings anders liebt als ein Jäger das Wild, das er schießt. Er zog es vor, in stiller Einsamkeit auf dem Lande zu leben.

Suchen wir aber zum Schluß noch einmal das heraus, was er als das höchste erachtet, so finden wir dies: zu lernen und zu lehren, wie unsere Kräfte mit denen der Natur in Einklang zu bringen sind, um das zu werden, was wir sein sollen: Menschen.

Alle diejenigen, deren Lebensweg mit dem seinen sich einmal kreuzte oder eine Strecke gemeinsam verlief, denen er einmal mit Lehre, Rat oder Tat zur Seite stand, gratulieren ihm auf das herzlichste und verbinden damit den aufrichtigen Wunsch, daß ihm die körperliche Gesundheit und Kraft noch lange erhalten bleiben möge, um Bestrebungen zu verwirklichen, die die Welt heute so bitter nötig hat.

H. Schmidt (Oberursel/Taunus)

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz, Österreich

Zur Theorie der Adsorption I. *)

Ein Vermittlungs-Vorschlag zwischen der Adsorptions-Isotherme von Brunauer, Emmett und Teller und derjenigen von Hüttig

Von G. F. Hüttig und O. Theimer

(Eingegangen am 18. September 1950)

Seit etwa einem halben Jahrhundert erfahren die Adsorptions-Phänomene eine intensive wissenschaftliche und technische Bearbeitung, so daß heute darüber eine kaum mehr übersehbare Literatur vorliegt. Die Theorien, deren eigentliche Aufgabe es ist, durch Ordnung und sinnvolle Bilder die große Erscheinungswelt auf eine relativ geringe Anzahl von Typen und Gesetzmäßigkeiten zurückzuführen, befriedigen nicht immer. Trotz oft grundlegender Verschiedenheiten in den modellmäßigen Deutungen kann die Leistungsfähigkeit verschiedener Theorien recht gleichwertig sein, und die Bevorzugung der einen oder anderen Theorie erfolgt dann meist nach subjektiven Gesichtspunkten. Indessen scheinen die Arbeiten der letzten Jahre die Erkenntnis gefördert zu haben, daß keinem der verschiedenartigen Vorstellungskreise eine ausschließliche Gültigkeit zukommen kann, und daß die weitere Entwicklung in der Richtung von Abgrenzungen der Geltungsbereiche beziehungsweise von Kompromissen liegt.

*) Für September 1951 wird in New York im Rahmen der 75. Jubiläums-Tagung der American Chemical Society ein Symposium über „Physikalische Adsorption von Gasen an festen Körpern" geplant. Es ist zu erwarten, daß diese Tagung sich auch bemühen wird, den vorhandenen theoretischen Besitzstand zu vereinheitlichen und so weit als möglich auf eine gemeinsame Grundlage zu stellen. Unsere Mitteilungs-Reihe „Zur Theorie der Adsorption" ist bereits im Hinblick auf die daselbst zu erwartenden Diskussionen abgefaßt. In der vorliegenden I. Mitteilung wird zunächst versucht, die verschiedenen, auf den Langmuirschen Vorstellungskreis zurückgreifenden Theorien in ein System zu ordnen und damit in gegenseitige Beziehung zu setzen, worauf ein Vermittlungs-Vorschlag zwischen der Adsorptions-Isotherme von Brunauer, Emmett und Teller und der unsrigen folgt. In einer II. Mitteilung sollen an Hand eigener Experimente die Forderungen umschrieben werden, welche an das zur Theorienbildung verwendete Beobachtungs-Material gestellt werden müssen. In der III. Mitteilung werden die an dem System $BaSO_4/H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen bis zur Kondensation beobachteten Isothermen mitgeteilt und daran unser Vermittlungsvorschlag geprüft. In einer IV. Mitteilung soll ein zusammenfassender Überblick über die neueren, außerhalb des Langmuirschen Vorstellungs-Kreises stehenden Theorien gegeben werden.

Die heutigen Adsorptions-Theorien

Die Mehrzahl der heute anerkannten Adsorptions-Theorien läßt sich als eine Erweiterung der Langmuirschen Theorie charakterisieren. Hierbei wollen wir die dieser Theorie zu Grunde liegenden Fiktionen, aus denen sich deduktiv die quantitativen Relationen ableiten, folgendermaßen formulieren:

a) Auf der Adsorbensoberfläche befindet sich eine bestimmte Anzahl ($= \varkappa$) von Stellen, die befähigt sind, Moleküle des Adsorptivs zu binden.

b) Die Bindung zwischen Adsorbens und Adsorptiv ist ortsfest, d. h. ein adsorbiertes Molekül kann sich nicht innerhalb der Oberfläche von einer adsorbierenden Stelle zu einer anderen bewegen.

c) Die adsorbierenden Stellen sind untereinander alle gleichartig, so daß auch jedes adsorbierte Molekül des aus einer einzigen Molekülgattung bestehenden Adsorptivs sich in stets der gleichen Art und Festigkeit der Bindung befindet.

d) Die Art und Festigkeit ($= K$) der adsorptiven Bindung ändert sich mit der Zeit nicht.

e) Jede adsorbierende Stelle kann nicht von mehr als einem einzigen adsorbierten Molekül besetzt sein.

f) Die adsorbierten Moleküle üben untereinander keine Kraftwirkung aus, so daß auch ihr Zustand durch benachbart liegende Moleküle nicht verändert wird.

Daß bei so weitgehenden Festlegungen der Gültigkeitsbereich der daraus abgeleiteten Gleichungen nur beschränkt sein kann, läßt sich voraussehen und wird durch Beobachtung bestätigt. So ist die Gültigkeit dieser Gleichungen an eine einheitlich definierte Adsorbens-Oberfläche, eine nicht zu niedrige, womöglich oberhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs liegende Temperatur und niedrige Gleichgewichtsdrucke gebunden. Eine bessere Anpassung der abgeleiteten Relationen an die tatsächlichen Beobachtungen kann natürlich bewerkstelligt werden, wenn man eine der obigen Fiktionen durch eine andere, die Adsorptions-Beobachtungen besser wiedergebende Fiktion ersetzt. Der Vorteil der besseren Anpassung an die Beobachtung wird allerdings praktisch immer erkauft durch die infolge der

Einführung neuer Konstanten gesteigerte Kompliziertheit der Formel. Die Forderung nach einem möglichst befriedigenden Kompromiß zwischen guter Anpassung und geringer Kompliziertheit sind die treibenden Motive bei der Theorien-Bildung. Wenn die neuen Konstanten, welche man zwecks besserer Anpassung an die beobachtete Abhängigkeit zwischen dem Gleichgewichtsdruck (= p) und der adsorbierten Menge (= n) der Formel zusätzlich einverleibt hat, lediglich empirisch ausprobiert wurden, so wird der Erkenntnisfortschritt gering sein. Der Wert des Verfahrens steigt, wenn man die neu eingeführten Konstanten aus plausiblen modellmäßigen Vorstellungen ableiten kann, und sie sich nach sinnvollen Funktionen aus anderen, für das System charakteristischen Konstanten errechnen lassen. Wenn verschiedene Theorien auf einer solchen Grundlage ungefähr Gleichwertiges leisten, dann muß die Brauchbarkeit der modellmäßigen Vorstellungen auf anderem außerhalb der Adsorptions-Isotherme liegenden Gebiet geprüft und verglichen werden. Wahrscheinlich werden die endgültigen Entscheidungen über die jeweils „richtige" Adsorptions-Isotherme an einem nicht unmittelbar zu diesem gehörigen Beobachtungs-Material getroffen werden müssen.

Wir wollen nun die heute gängigsten theoretischen Richtungen als Abänderungen von einer oder höchstens zwei der obigen Langmuirschen Fiktionen kennzeichnen:

Die namentlich von Volmer beobachtete Beweglichkeit der Adsorptiv-Moleküle auf der Adsorbensoberfläche bedeutet einen Verzicht auf die Fiktion b). Wenn man überdies auch auf die Fiktion a) verzichtet und einen Sachverhalt unterstellt, wie er etwa einem idealen zweidimensionalen Gas zukommen würde, so geht die Langmuirsche Funktion in die Boyle-Gay-Lussacsche Funktion über. Die adsorbierte Menge muß dann proportional dem Druck in der Gasphase sein. Solche Beobachtungen wurden namentlich bei höheren Temperaturen bei der Adsorption auf reinen Metalloberflächen angestellt, so von Hüttig und Freitag[4]) bei der Adsorption von CH_3OH auf Aluminium und von Zahorka[5]) bei der Adsorption von NH_3 auf Silber bzw. Gold.

Einige theoretische Richtungen sind durch eine Abänderung der Fiktion c) gekennzeichnet. So führt die Cremersche[1]) Fiktion, derzufolge der Energiegehalt der adsorbierenden Stellen und somit auch die Festigkeit, mit welcher sie adsorbierte Moleküle binden, der Boltzmannschen Verteilung entspricht, zu der sich den Tatsachen meist sehr gut anpassenden Freundlichschen[2]) Adsorptions-Isotherme; der bisherige rein empirische Charakter dieser Formel wird dadurch mit einer naturwissenschaftlichen Sinngebung erfüllt. Eine Stütze für die Richtigkeit dieser Annahme ist von den verschiedenen Methoden der Aufklärung von Oberflächen-Strukturen, insbesondere dem Elektronen-Mikroskop zu erwarten.

Eine Abänderung der Fiktion d) bedeutet Veränderungen in der Bindungsfestigkeit mit der Zeit. Als eine Steigerung wurde sie von Taylor unter der Bezeichnung „aktivierte Adsorption" in die Literatur eingeführt, wohingegen umgekehrt auch Erniedrigungen der Bindungsfestigkeit mit der Zeit von Hüttig, Schreiner und Klein beobachtet und durch eine Alterung der Adsorbens-Oberfläche erklärt wurden[3]).

Ein Verzicht auf die Fiktion e), also bei der Annahme, daß sich auch mehrere Molekülschichten über der Adsorbens-Oberfläche anlagern können, ergeben sich durch neue Konstanten erweiterte und somit auch leistungsfähigere Formen der Langmuirschen Adsorptions-Isotherme; Erweiterungen dieser Art wurden aufgestellt von Brunauer, Emmett und Teller[6]) (abgekürzt: BET) und unabhängig hiervon von Hüttig[7]).

Im folgenden Kapitel wird auf Anregung von Ross[8]) ein Vermittlungsvorschlag zwischen diesen beiden Theorien gemacht. Die Mehrschichten-Formeln lassen sich auch unmittelbar betrachten als Ausdruck für die anwachsende Verdichtung des Adsorptivs mit zunehmender Annäherung an die Adsorbensoberfläche, so wie es die außerhalb des Langmuirschen Kreises entstandenen „Verdichtungs-Theorien" tun.

Theimer[9]) konnte durch zusätzlichen Verzicht auf die Fiktion f), also durch die Annahme von Attraktionskräften, welche zwischen benachbart liegenden adsorbierten Molekülen bestehen weitere Anpassung des Hüttigschen Ansatzes an die Beobachtungen erreichen.

I. Die Langmuirsche Adsorptions-Isotherme

Für die Langmuirsche Gleichung der Adsorptions-Isotherme sind außer der ursprünglichen Ableitung[10]) später auch solche Ableitungen gegeben worden, welche die Bedingungen des Gleichgewichts-Zustandes als eine Gleichsetzung der Geschwindigkeit der Adsorption und derjenigen der Desorption in Ansatz bringen[11]).

---

[1]) Cremer, E. u. S. Flügge, Z. physik. Chem. (B) **41**, 453 (1938); dieser Auffassung hat sich dann später auch H. S. Taylor angeschlossen.

[2]) Die Freundlichsche Adsorptions-Isotherme wurde schon vor Freundlich von W. Biltz aufgestellt und verwendet. Vgl. G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **106**, 161 (1944).

[3]) Hüttig, G. F., H. Schreiner u. R. Klein, Monatsh. Chem. **81**, 101 (1950).

[4]) Hüttig, G. F. u. T. Freitag, Z. anorg. allg. Chemie **252**, 95 (1943).

[5]) Zahorka, H., bisher nicht veröffentlicht.

[6]) Brunauer, S., P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).

[7]) Hüttig, G. F., Monatsh. Chem. **78**, 177 (1948).

[8]) Ross, S., J. Phys. Coll. Chem. **53**, 383 (1949).

[9]) Theimer, O., „Thermodynamische Ableitung und modellmäßige Interpretation von Hüttigs Adsorptions-Isotherme". Monatshefte für Chemie, derzeit im Druck und „On Adsorption-Isotherms", derzeit im Druck.

[10]) Langmuir, J., J. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 (1918); **38**, 2221 (1916).

[11]) Dunken, H., Z. physik. Chem. (A) **187**, 105, 314 (1940). — Schwab G.-M. u. E. Pietsch, Z. physik. Chem. (B) 1, 385 (1929); Z. physik. Chem. (A) **187**, 313 (1940). — Fischbeck, K., H. Maas u. H. Meisenheimer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 385 (1935).

Diese Ableitungsart gestattet es auch aus ganz andersartigen Voraussetzungen als sie der Langmuirschen Relation eigen sind, die zugehörigen Gleichungen für die Adsorptions-Isotherme rasch aufzustellen und an der Beobachtung zu prüfen. Wir machen von diesem Vorteil auch bei den nachfolgenden von Langmuir abweichenden Ansätzen Gebrauch.

Die Ableitung der Langmuirschen Gleichung erfolgt mit Hilfe kinetischer Vorstellungen so, daß die Geschwindigkeit (=v_1'), mit welcher die Moleküle eines gasförmigen Adsorptivs an der Oberfläche eines festen Adsorbens in unmittelbarer Berührung mit demselben angelagert werden, gleich ist

$$v_1' = k_1' \cdot p\,(\varkappa - n_1), \qquad \text{(Ia)}$$

dabei bedeutet k_1' einen Proportionalitätsfaktor (= Geschwindigkeits-Konstante des Adsorptionsvorganges), p den Gasdruck des Adsorptivs, $\varkappa$ die Anzahl Moleküle des Adsorptivs, welche bei vollständigem monomolekularen Belag auf der Oberfläche Platz haben, und n_1 die Anzahl der Moleküle des Adsorptivs, welche im betrachteten Zeitpunkt bereits an der Oberfläche des Adsorbens festgehalten werden; man sieht, daß $\varkappa$ proportional der Oberflächengröße des Adsorbens zu setzen ist.

Die Geschwindigkeit (= v_1''), mit welcher die von der starren Oberfläche festgehaltenen Gasmoleküle wieder an den Gasraum abgegeben werden, ist gleich

$$v_1'' = k_1'' \cdot n_1, \qquad \text{(Ib)}$$

wobei hier der Proportionalitätsfaktor k_1'' die Geschwindigkeits-Konstante des Desorptionsvorganges bedeutet.

Für den Gleichgewichtszustand gilt $v_1' = v_1''$. Hieraus ergibt sich sofort die Langmuirsche Gleichung:

$$n_1 = \frac{\varkappa K_1 p}{1 + K_1 p}, \qquad \text{(I)}$$

wobei $k_1'/k_1'' = K_1$ gesetzt wurde.

Die Voraussetzungen, unter denen die obige Beziehung abgeleitet wurde, läßt eine Realisierung nur in den Gebieten kleiner Drucke erwarten. Dort allerdings pflegt die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung sehr befriedigend zu sein. Unbefriedigend ist dieser Ansatz auch in den Gebieten kleiner Drucke meist dort, wo „aktive Stoffe" als Adsorbentien verwendet werden. Dies scheint ein Hinweis darauf zu sein, daß bei solchen Sachlagen auch rein formal, ohne eine Abänderung der Langmuirschen Fiktion c) (vorangehender Abschnitt 2), nicht mehr das Auslangen gefunden werden kann.

II. Die Hüttigsche Erweiterung der Langmuirschen Adsorptions-Isotherme[7])

Diese Erweiterung ist vorgenommen worden, um zu einer Gleichung zu gelangen, welche auch in den Gebieten höherer Drucke die Beobachtungen richtig wiedergibt. Sie gründet sich auf der Überlegung, daß bei steigendem Druck solche Ausbildungen von Molekülbelagen wahrscheinlich werden, welche sich als zweite und auch höhere Schicht auf die von der Adsorbensoberfläche unmittelbar gebundenen Adsorptiv-Moleküle anlagern.

Trägt man diesem Umstand Rechnung, so ergeben sich für die Anlagerung einer zweiten Molekülschicht in Analogie zu den Gleichungen Ia und Ib die Beziehungen:

$$v_2' = k_2' \cdot p\,(n_1 - n_2) \qquad \text{(IIa)}$$

und

$$v_2'' = k_2'' \cdot n_2 \qquad \text{(IIb)}$$

und für die Gleichgewichtsbedingung $v_2' = v_2''$ folgt

$$n_2 = n_1 \frac{K_2 p}{1 + K_2 p} = \varkappa \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \cdot \frac{K_2 p}{1 + K_2 p},$$

wobei $k_2'/k_2'' = K_2$ gesetzt wurde.

Zieht man auch die dritte und die höheren Molekülanlagerungen in Betracht, so ergibt sich für die insgesamt adsorbierte Menge (= n) die Beziehung

$$\begin{aligned} n &= n_1 + n_2 + n_3 + \ldots \\ &= \varkappa \frac{K_1 p}{(1 + K_1 p)} + \varkappa \frac{K_1 p}{(1 + K_1 p)} \cdot \frac{K_2 p}{(1 + K_2 p)} \\ &\quad + \varkappa \frac{K_1 p}{(1 + K_1 p)} \cdot \frac{K_2 p}{(1 + K_2 p)} \cdot \frac{K_3 p}{(1 + K_3 p)} + \ldots \end{aligned} \qquad \text{(IIc)}$$

Nun hat es sich gezeigt, daß an den von uns untersuchten Systemen die Beziehung $K_2 = K_3 = K_4 = \ldots\ldots K = 1/P \ldots$, (IId) besteht, wobei P den Gleichgewichtsdruck bedeutet, der sich über der freien Flüssigkeitsoberfläche des Adsorptivs bei der Isothermen-Temperatur einstellt. Diese Feststellung wurde an einer Reihe von Beobachtungen zunächst rein empirisch getroffen und konnte dann auch deduktiv abgeleitet werden. Sie ist dann zutreffend, wenn die Kräfte, welche zwischen den in benachbart liegenden Schichten liegenden Adsorptiv-Molekülen wirken, ebenso groß sind wie die Kräfte, welche im flüssigen Adsorptiv zwischen den Molekülen wirksam sind. Substituiert man nun die Gleichung (IId) in (IIc), so erhält man

$$n = \varkappa \frac{K_1 p}{1 + K_1 p}\left[1 + \frac{p/P}{1 + p/P} + \left(\frac{p/P}{1 + p/P}\right)^2 + \left(\frac{p/P}{1 + p/P}\right)^3 + \ldots\right] \qquad \text{(IIe)}$$

oder

$$n = \varkappa \frac{K_1 p}{1 + K_1 p}\left[1 + \frac{p}{P}\right] \ldots \qquad \text{(II)}$$

III. Die Isotherme von BET

Der Ansatz, der zu Formel II führte, enthält eine Voraussetzung, die die mathematische Behandlung sehr vereinfacht, die aber vom physikalischen Standpunkt aus nicht streng begründet werden kann und sogar zu Bedenken Anlaß gegeben hat. Es ist dies die Annahme, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit aus der i-ten Schicht proportional der Anzahl n der Moleküle in der i-ten Schicht sein soll, was gleichbedeutend ist mit der Vorstellung, daß alle Moleküle einer Schicht verdampfen können, gleichgültig ob sie von darüberliegenden bedeckt sind oder nicht. Diese Forderung dürfte wohl nur bei ziemlich lockerer Packung der adsorbierten Moleküle zweckmäßig sein, bei der die bedeckten Teilchen irgendwie „seitlich" aus der adsorbierten Phase herausdampfen könnten. Bei dichter Packung der Moleküle an der Oberfläche werden dagegen im wesentlichen nur unbedeckte Partikel zur Desorption gelangen. Letztere Bedingung kommt im kinetischen Ansatz formal dadurch zum Ausdruck, daß man die Desorptionsgeschwindigkeit aus der i-ten Schicht v_i'' proportional der Zahl der unbedeckten Partikel dieser Schicht $n_i - n_{i+1}$ setzt. $v_i'' = k_i'' (n_i - n_{i+1})$. (IIIa)

Die Adsorptionsgeschwindigkeit bleibt nach wie vor proportional der Zahl der noch freien Plätze:

$$v_i'' = k_i'' (n_{i-1} - n_i). \quad \text{(IIIb)}$$

Das ist der Ansatz der BET-Theorie. Er impliziert anscheinend den Grenzfall dichter Packung der adsorbierten Moleküle im Gegensatz zu Hüttigs Ansatz, der einer losen Anordnung entsprechen dürfte.

Aus dem Ansatz (III, a b) kann man nach der im nächsten Abschnitt IV angewendeten Methode die Isothermenformel von BET ableiten:

$$n = \frac{\varkappa K_1 p}{1 - Kp + K_1 p} \cdot \frac{1}{1 - Kp}. \quad \text{(IIIc)}$$

IV. Kompromiß zwischen den Isothermen von Hüttig und BET

Die obige Interpretation der Ansätze von Hüttig und BET ist mit der Erfahrung gut verträglich, daß sich experimentell bestimmte Isothermen bei kleinen und mittleren Drucken (p/p_0 0,6) ziemlich gut Hüttigschen Kurven anschmiegen und bei großen Drucken den Typus von BET-Kurven annehmen, wobei sie zwischen den Hüttig- und BET-Kurven verlaufen.

Diesem Befund wird man am besten gerecht, wenn man sich vorstellt, daß in den einzelnen Schichten ein vom Anfangswert Null mit dem Druck bis auf 1 wachsender Bruchteil γ der bedeckten Moleküle nicht desorbiert werden kann. D. h. die Verdampfungsneigung der bedeckten Moleküle nimmt ab und verschwindet bei hohen Drucken genau so wie bei der BET-Theorie vollständig.

Diese, ein Kompromiß zwischen BET und Hüttig darstellende Vorstellung entspricht dem Ansatz

$$v_i'' = k_i'' (n_i - \gamma n_{i+1}),$$

γ ist dabei eine mit dem Druck monoton wachsende Funktion des Druckes, über deren spezielle Form man noch beliebige Annahmen machen kann. Sie charakterisiert die mehr oder weniger gute Desorbierbarkeit der bedeckten Moleküle.

Die „Kompromiß-Isotherme" muß also aus folgendem Ansatz abgeleitet werden:

$$v_1' = k_1' p \cdot (\varkappa - n_1) \qquad v_i' = k_i' p (n_{i-1} - n_i)$$
$$v_1'' = k_1'' (n_1 - \gamma n_2) \qquad v_i'' = k_i'' (n_i - \gamma n_{i+1}). \quad \text{(IVa)}$$

Mit $K_1 = k_1'/k_1''$ und $K = k_i'/k_i''$ $(i \neq 1)$ folgt durch Gleichsetzen von v_i' mit v_i'':

$$n_1 = \frac{\varkappa K_1 p}{1 + K_1 p} + n_2 \frac{\gamma}{1 + K_1 p},$$

$$n_i = n_{i-1} \frac{Kp}{1 + Kp} + n_{i+1} \frac{\gamma}{1 + Kp}. \quad \text{(IVb)}$$

Die Summation über alle n_i läßt sich nun nicht mehr so einfach durchführen wie im vorigen Abschnitt II, da jedes n_i eine Funktion sowohl von n_{i-1} als auch von n_{i+1} ist.

Man kommt jedoch verhältnismäßig einfach zum Ziel, wenn man zunächst das Verhältnis $n_i/n_{i-1} = \alpha$ bzw. $n_{i+1}/n_{i-1} = \alpha^2$ bestimmt, und zwar dadurch, daß man Gleichung (IVb) durch n_{i-1} dividiert. Man erhält so:

$$\alpha = \frac{Kp}{1 + Kp} + \alpha^2 \frac{\gamma}{1 + Kp}$$
$$= \frac{1 + Kp - \sqrt{(1 + Kp)^2 - 4 Kp\gamma}}{2\gamma}. \quad \text{(IVc)}$$

Das negative Vorzeichen der Wurzel folgt aus der Bedingung $\alpha \leq 1$. Damit wird das Besetzungsverhältnis α in zwei aufeinanderfolgenden Schichten für $\gamma = 0$ (Hüttig):

$$\alpha = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{(IVd)}$$

für $\gamma = 1$ (BET):

$$\alpha = Kp.$$

Führt man nun in (IV, a) die Definitionsgleichung $n_{i+1} = \alpha n_i$ ein, dann wird:

$$v_1' = k_1' \cdot p (\varkappa - n_1) \qquad v_i' = k_i' p (n_{i-1} - n_i)$$
$$v_1'' = k_1'' n_1 (1 - \alpha\gamma) \qquad v_i'' = k_i'' n_i (1 - \alpha\gamma). \quad \text{(IVe)}$$

Aus den Abkürzungen

$$K_1^* = \frac{K_1}{1-\alpha\gamma}$$

und

$$K^* = \frac{K}{1-\alpha\gamma}$$

liefert Gleichsetzen von v_i' mit v_i'' genau so wie im Abschnitt II:

$$n_1 = \varkappa \frac{K_1^* p}{1+K_1^* p},$$

$$n_i = \varkappa \frac{K_1^* p}{1+K_1^* p}\left(\frac{K^* p}{1+K^* p}\right)^{i-1}. \quad \text{(IVf)}$$

Die Summation über alle n_i liefert wie früher

$$n = \frac{\varkappa K_1^* p}{1+K_1^* p}(1+K^* p)$$

$$= \frac{\varkappa K_1 p}{1-\alpha\gamma+K_1 p} \cdot \frac{1-\alpha\gamma+Kp}{1-\alpha\gamma}. \quad \text{(IVg)}$$

Diese Formel geht für $\gamma = 0$ in Hüttigs Formel (II) und für $\gamma = 1$ in die BET-Formel (IIIc) über.

Es bleibt jetzt nur noch die Aufgabe, einen vernünftigen Ansatz für die Funktion γ zu machen, die die Verdampfungsneigung der bedeckten Moleküle charakterisiert. Diese Funktion soll monoton mit dem Druck wachsen und Werte zwischen Null und 1 annehmen. Versucht man noch ohne eine zusätzliche Stoffkonstante auszukommen, dann wird man γ zweckmäßigerweise irgendwie als Funktion des Verhältnisses p/p_0 darstellen. G. F. Hüttig hat die Funktion

$$\gamma = e^{\frac{p-p_0}{p}}, \quad \text{(IVh)}$$

vorgeschlagen, die den tatsächlichen Verhältnissen insoferne nahe kommt, als sich die damit gewonnenen Isothermen bis zu mittleren Drucken von $p/p_0 \simeq 0{,}4$ vollkommen der experimentell gut fundierten Hüttigschen Isotherme II anschmiegen, während sie im Gegensatz zu dieser Formel auch bei sehr hohen Drucken denselben Typus haben wie die experimentellen Kurven, d. h. asymptotisch gegen ∞ gehen. Die auf diese Art erzielte insgesamt bessere Anpassung an das Experiment wird allerdings durch eine recht unhandliche und schwer auszuwertende Formel erkauft. Wir schreiben diese Formel explizit gar nicht an. Man erhält sie aus Formel (IV, g), wenn man darin für γ und α die Ausdrücke (IV, h) und (IV, c) einsetzt.

Für die Bestimmung von $\varkappa$ und K_1 ist die eben vorgeschlagene Erweiterung des Hüttigschen Ansatzes ziemlich belanglos, da sich kaum andere numerische Werte für die Parameter ergeben wie bei Hüttigs Isotherme (II). Der verbesserte Ansatz (III, a) dient daher nicht so sehr praktischen Zielen, sondern dem Versuch festzustellen, wie weit man mit den einfachen, nur durch die Mehrschichtenbildung ergänzten Langmuirschen Modellannahmen ohne die zusätzliche Einführung unabhängiger Stoffkonstanten die Experimente formelmäßig beschreiben kann.

Eine kritische Prüfung der Leistungsfähigkeit der hier mitgeteilten Isothermen-Formeln wird in der III. Mitteilung unserer Abhandlungs-Reihe „Zur Theorie der Adsorption" erfolgen.

Zusammenfassung

Es wird die Ableitung der nach Hüttig erweiterten Langmuirschen Adsorptions-Isotherme gegeben und zwischen dieser Gleichung und derjenigen von Brunauer, Emmett und Teller („BET") eine Kompromiß-Gleichung abgeleitet, welche sich den Beobachtungen besser anpaßt als die Isothermen von Hüttig beziehungsweise BET.

[12]) Schreiner, H., Z. anorg. Chemie **262**, 113 (1950). — Hüttig, G. F., H. Schreiner u. R. Klein, Monatsh. Chem. **81**, 101 (1950).

Aus der Universität Allahabad, Indien

Schallfortpflanzung in gelatinösen Substanzen[1]) [2])

Von Arvind Mohan Srivastava

(Eingegangen am 24. April 1950)

1. Einleitung

Die Streuung von Schallwellen an fixierten kugelförmigen Hindernissen ist von Lord Rayleigh diskutiert worden.[1]) Er untersuchte den Fall, daß die Kugeln beweglich sind, aber in eine bestimmte Ruhelage durch eine Kraft, die proportional der Entfernung von der Ruhelage wirkt, zurückgetrieben werden. Lamb[2]) griff das Problem in einer allgemeineren Weise auf. Er nahm an, daß die einzelne Kugel verschiedene unabhängige Arten von freien Schwingungen ausführen kann. Eine starre Hohlkugel mit einem Schwingungsmechanismus oder einem Kreisel, ein

[1]) Mitgeteilt von Dr. Satya Prakash, University of Allahabad.
[2]) Übersetzt von Dr. L. Sieg, Marburg/L.

kugeliger Hohlraum und eine elastische Kugel, die sich in Dichte und Starrheit von dem umgebenden Medium unterscheiden, werden gleichermaßen ausführlich behandelt. Herzfeld[3]) leitete ebenfalls einen Ausdruck für die Beeinflussung der Schallgeschwindigkeit durch kugelige Teilchen ab, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind.

Alle diese Autoren beschränkten also ihre Arbeiten auf das Studium des Auftreffens der Schallwellen auf kugelige Hindernisse. Meine Untersuchung erstreckt sich auf die Streuung von Schallwellen durch komplizierter aufgebaute feste Teilchen, nämlich solche, deren Form durch Rotation der Kurve

$$r = c \cdot \sin p\Theta$$

um die Nullinie erhalten wird. (c und p sind Konstanten, r der Radiusvektor und Θ der Winkel zwischen r und der Nullinie.)

Während der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von gewissen anorganischen Gelen stellte sich heraus, daß ihre Behandlung auf Grund der Annahme einer Kugelgestalt zu gänzlich unhaltbaren Ergebnissen führt. Es war zu vermuten, daß der obige Ansatz eine weit bessere Annäherung für die Gestalt gelatinöser Substanzen darstellt, besonders wenn für p ein genügend großer Wert eingesetzt wird.

In der folgenden Untersuchung werden die Teilchen als klein und isotrop betrachtet, eine Annahme, die wohl nicht streng gilt, aber nichtsdestoweniger eine gute durchschnittliche Beschreibung für den Effekt der vollkommen zufälligen Orientierung einer größeren Menge von anisotropen Partikeln ermöglicht.[3]) Unser Problem zielt auf die Lösung der Gleichungen für die Bewegung innerhalb und außerhalb der festen Phase ab. Die Lösungen treten in der Form von progressiven Reihen harmonischer Kugelfunktionen auf, deren Koeffizienten Funktionen des Radiusvektors, der Wellenlängen der einfallenden Wellen und einiger unbestimmter Koeffizienten sind. Diese letzteren werden durch sukzessive Anwendung der Grenzbedingungen auf jedes harmonische Element ausgewertet.

2. Ableitung der Potentialfunktionen

Wir betrachten eine ebene Welle, die auf ein Hindernis der Form

$$r = c \cdot \sin p\Theta \qquad (1)$$

auftrifft.

Mit dem Koordinatenursprung bei r = 0 und mit Θ als dem Richtungskosinus der Wellenausbreitung ist das Potential der ungestörten Wellen in einer Entfernung x von der Schallquelle gegeben durch

$$\Phi = e^{ik(at+x)},$$

wo e und i ihre übliche Bedeutung besitzen, k, a und t die Schwingungsfrequenz $= \frac{2\pi}{\lambda}$, die Phasengeschwindigkeit und die Zeit, zu der die Wellenfront betrachtet wird, sind.

Da $x = r\cos\Theta$,

ist $$\Phi = e^{ikat} \cdot e^{ik\mu r}. \qquad (2)$$

Wenn wir $P_n(\mu)$ in Legendrefunktionen entwickeln, erhalten wir

$$e^{ikr\mu} = A_0 + A_1 P_1 + A_2 P_2 + \ldots + A_n P_n + \ldots, \qquad (3)$$

wo offensichtlich A_0, A_1, $A_2 \ldots$ als Funktionen von r, aber nicht von μ auftreten.

Wir multiplizieren (3) mit $P_n(\mu)$ und integrieren mit Rücksicht auf μ zwischen den Grenzen +1 und —1 und erhalten unter Beachtung der Orthogonalität der Legendreschen Funktionen[4])

$$\int_{-1}^{+1} P_n(\mu)\, e^{ikr\mu}\, d\mu = A_n \int_{-1}^{+1} (P_n)^2 \cdot d\mu$$

$$= \frac{2A_n^{-1}}{2n+1}. \qquad (4)$$

Es gilt: $$\int_{-1}^{+} e^{ikr\mu} d\mu = \frac{2\sin kr}{kr}.$$

Durch Operieren mit $P_n\left(\frac{d}{dikr}\right)$ wird

$$2\, P_n\left(\frac{d}{dikr}\right)\frac{\sin kr}{kr} = \int_{-1}^{+1} P_n\left(\frac{d}{dikr}\right) e^{ikr\mu}\, d\mu$$

$$= \int_{-1}^{+1} P_n(\mu)\, e^{ikr\mu}\, d\mu. \qquad (5)$$

Schließlich ergibt sich aus (4) und (5)

$$\frac{A_n}{2n+1} = P_n\left(\frac{d}{dikr}\right)\frac{\sin kr}{kr}. \qquad (6)$$

Wenn eine im übrigen gänzlich ungehinderte Welle auf einen kleinen Raum fällt, der mit Materie belegt ist, deren mechanische Eigenschaften von denen der Umgebung verschieden sind, werden Sekundärwellen emittiert. Das Potential dieser Sekundärwellen sei Ψ; dann kann die Laplacesche Gleichung in Polarkoordinaten benutzt werden, um die Natur dieser Wellen zu bestimmen. Die Gleichung lautet

$$r^2\frac{d^2\Psi}{dr^2} + 2r\frac{d\Psi}{dr} + \frac{1}{\sin\Theta}\cdot\frac{d}{d\Theta}\left(\sin\Theta\frac{d\Psi}{d\Theta}\right)$$

$$+ \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{d^2\Psi}{d\omega^2} + k^2r^2\Psi = 0, \qquad (7)$$

worin die Winkel ihre übliche Bedeutung besitzen. Ist k = 0, so erhalten wir die Lösung dieses Problems in der Form $\Psi = r^n S_n$,

$$\frac{d\Psi_n}{dr} = -\left[\left(\frac{S_n}{r^2}\, e^{-ikr} F_n(ikr) + \frac{S_n'}{r^2} e^{+ikr} F_n(-ikr)\right) + \left(\frac{1}{r^2} e^{-ikr} f_n(ikr)\frac{dS_n}{dr} + \frac{1}{r^2} e^{+ikr} f_n(-ikr)\frac{dS_n'}{dr}\right)\right], \tag{17}$$

wo S_n die sphärische harmonische Oberflächenfunktion[5, 6, 7]) der Ordnung n ist. Durch Substitution erhalten wir

$$\frac{1}{\sin\Theta}\frac{d}{d\Theta}\left(\sin\Theta\frac{dS_n}{d\Theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{d^2S_n}{d\omega^2} + n(n+1)S_n = 0. \tag{8}$$

Nun können wir Ψ in der Form entwickeln

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 + \Psi_2 + \ldots + \Psi_n + \ldots \tag{9}$$

wo Ψ_n eine Gleichung wie (8) erfüllt.

Um Ψ_n als eine Funktion von r zu bestimmen, vergleichen wir (7) mit (8) und sehen, daß

$$r^2\frac{d^2\Psi}{dr^2} + 2r\frac{d\Psi}{dr} - n(n+1)\Psi_n + k^2r^2\Psi_n = 0$$

oder daß

$$\frac{d^2(r\Psi_n)}{d(rk)^2} - \frac{n(n+1)}{(kr)^2}(r\Psi_n) + r\Psi_n = 0. \tag{10}$$

Wenn r sehr groß ist, verschwindet der mittlere Term von (10), und die Lösung lautet

$$r\Psi_n = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}. \tag{11}$$

Diese Form der Lösung gilt sehr gut als eine vollständige Lösung von (10), wenn A und B als Funktionen von r und nicht als unabhängige Konstanten betrachtet werden.

Wenn wir (11) in (10) für B allein einsetzen und annehmen, daß

$$B = B_0 + B_1(ikr)^{-1} + B_2(ikr)^{-2} + \ldots + B_s(ikr)^{-s} + \ldots \tag{12}$$

ist, und diesen Wert von B in die oben erhaltene Ableitung von (10) einsetzen, so haben wir

$$B_{s+1} = B_s\frac{(n+1)n - (s+1)s}{2s(s+1)},$$

falls wir den Koeffizienten von $(ikr)^{s-2}$ zu 0 machen. Der Wert von B ist dann

$$B = B_0\left(1 + \frac{n(n+1)}{2\cdot ikr} + \frac{(n+1)\ldots(n+2)}{2\cdot 4\cdot (ikr)^2} + \ldots + \frac{1\cdot 2\cdot 3\ldots 2n}{2\cdot 4\cdot 6\ldots 2n(ikr)^n}\right), \tag{13}$$

das heißt

$$B = B_0 f_n(ikr). \tag{14}^{8})$$

Wenn wir —r für r setzen, erhalten wir in ähnlicher Weise

$$A = A_0 f_n(-ikr). \tag{15}$$

Gleichung (11) kann umgeschrieben werden in Übereinstimmung mit der üblichen Schreibweise, die zuerst von Stokes gegeben worden ist[8]):

$$r\Psi_n = S_n e^{-ikr} f_n(ikr) + S_n' e^{-ikr} f_n(-ikr). \tag{16}$$

Durch Differenzieren von (16) nach r ergibt sich

wo $F_n(ikr)$ von der Form

$$F_n(ikr) = (1+ikr) f_n(ikr) - ikr f_n'(-ikr) \tag{18}$$

ist, wie man durch Ausführung der Differentiation sehen kann.

Die Form der Funktionen F bis zu n=3 wird im folgenden gegeben, da sie später noch gebraucht werden:

$$F_0(y) = y + 1$$
$$F_1(y) = y + 2 + 2y^{-1}$$
$$F_2(y) = y + 4 + 9y^{-1} + 9y^{-2}$$
$$F_3(y) = y + 7 + 27y^{-1} + 60y^{-2} + 60y^{-3}.$$

Um den Leitterm von $F_n(ikr)$, wenn ikr klein ist, zu erhalten, verfahren wir folgendermaßen. Wir kehren die Reihe in (13) um und haben

$$f_n(ikr) = 1\cdot 3\cdot 5\ldots(2n-1)(ikr)^{-n}\left(1 + ikr + \frac{(n-1)(ikr)^2}{(2n-1)} + \ldots\right), \tag{19}$$

daraus folgt mit (18)

$$F_n(ikr) = 1\cdot 3\cdot 5\ldots(2n-1)(n+1)(ikr)^{-n}\left(1 + ikr + \frac{n^2(ikr)^2}{(n+1)(2n-1)} + \ldots\right). \tag{20}$$

Das Potential der gestreuten Wellen wird erhalten durch Ersatz von S_n durch $a_n P_n(\mu)$ in (16) und (17), so daß

$$r\Psi_n = a_n P_n(\mu)\cdot e^{-ikr} f_n(ikr)$$
$$r^2\frac{d\Psi_n}{dr} = -a_n P_n(\mu)\cdot e^{-ikr} F_n(ikr) + r a_n e^{-ikr} f_n(ikr)\frac{dP_n}{dr}. \tag{21}$$

Zu Beginn behandeln wir einen starren Festkörper. Später betrachten wir den Fall eines Festkörpers, der andere Dichte und Kompressibilität als das umgebende Medium hat. Das Geschwindigkeitspotential der gesamten Bewegung ergibt sich durch Addition von Φ und Ψ, wobei die Konstanten a_n auf Grund der Grenzbedingungen gefunden werden, die von der Natur des Hindernisses abhängen. Wir betrachten jetzt weiter die Geschwindigkeit an der Grenzfläche zweier Medien. Offensichtlich wird die resultierende Geschwindigkeit 0 sein, da das Hindernis als starr betrachtet wird. Daher gilt

$$\frac{d\Psi_n}{dr} + \frac{d\Phi_n}{dr} = 0. \tag{22}$$

Diese Gleichung muß sukzessiv für jedes harmonische Element gelten. Durch Einsetzen von Φ_n und Ψ_n aus (3) und (21) ergibt sich

$$P_n(\mu)\frac{dA_n}{dr}+A_n\frac{d}{dr}P_n'(\mu)-\frac{a_n}{r^2}P_n(\mu)e^{-ikr}F_n(ikr)+\frac{a_n}{r}e^{-ikr}f_n(ikr)\frac{d}{dr}P_n(\mu)=0\,, \tag{23}$$

was bei Einsetzen des Wertes von A_n aus (6) liefert

$$a_n=\frac{(2n+1)r^2P_n\cdot P_n\left(\frac{d}{dikr}\right)\frac{d}{dr}\frac{\sin kr}{kr}+P_n\left(\frac{d}{dikr}\right)\frac{\sin kr}{kr}\frac{dP_n(\mu)}{dr}}{\left(P_nF_n(ikr)-rf_n(ikr)\frac{dP_n}{dr}\right)e^{-ikr}}\,. \tag{23'}$$

Von nun an verwenden wir P_n für $P_n(\mu)$, um die Schreibweise zu vereinfachen.

Für den Fall des kugelig angenommenen Hindernisses geht unser Ausdruck in den von Lord Rayleigh über. Bei $r=c$ ist, da $\frac{dP_n}{dr}=0$,

$$a_n=(2n+1)\frac{kc^2}{F_n(ikc)}\;e^{ikc}P_n\left(\frac{d}{dikc}\right)\frac{d}{dkc}\frac{\sin kc}{kc}\,. \tag{24}$$

Dieser Wert von Lord Rayleigh tritt also als partikuläre Lösung von unserer Gleichung (23') auf. Unsere Untersuchung erstreckt sich auf eine allgemeinere Behandlung und unterscheidet sich von derjenigen Lord Rayleighs insofern, als unser Radiusvektor eine Funktion des Winkels ist und infolgedessen

$$\frac{dP_n}{dr}\neq 0\,.$$

Die Betrachtung der allgemeinen Form der Konstanten zeigt zahlreiche Schwierigkeiten auf, welche mit beträchtlichem Aufwand überwunden werden konnten. Der Wert von $\frac{dP_n}{dr}$ in Termen von Legendreschen Koeffizienten ist

$$\frac{dP_n}{dr}=-\frac{\sin\Theta}{cp\cos p\Theta}\cdot\left[(2n-1)P_{n-1}+(2n-5)P_{n-3}+(2n-9)P_{n-5}+\ldots\right]. \tag{25}$$

Das Geschwindigkeitspotential der gestreuten Wellen, die sich von der Ausgangswelle

$$\Phi=e^{ik(at+x)}$$

ableiten, wird erhalten durch Summation der Ψ_n-Funktionen für alle harmonischen Elemente zwischen $n=0$ und $n=\infty$. Indem wir a_n in den Ausdruck für Ψ_n einsetzen, ergibt sich

$$\Psi_n=\frac{kc^2}{r}\sin^2p\Theta\,e^{ik(at-r+c\sin p\Theta)}\cdot f_n(ikc\sin p\Theta)$$

wo wir $r=c\sin p\Theta$ in dem Ausdruck für Ψ_n haben, um die Terme für unseren besonderen Festkörper in der in (1) gegebenen Form zu haben. In der ganzen weiteren Behandlung setzen wir $c'=c\sin p\Theta$, um allzulange Terme in unseren Ausdrücken zu vermeiden.

Wenn die Schallquelle weit von dem Hindernis entfernt ist, können wir in dem Zähler von (26) setzen

$$f_n(ikc')=1\,.$$

Um eine reelle Lösung zu erhalten, trennen wir die reellen und die imaginären Teile von allen Termen in Ψ und lassen die letzteren insgesamt beiseite. Deshalb untersuchen wir die verschiedenen Faktoren in (26). Der Realteil der einfallenden Welle ist

$$\Phi=\cos\left[k(at+x)\right]. \tag{27}$$

Der Term in dem Nenner ist komplex und kann daher ausgedrückt werden als

$$P_nF_n(ikc')+c'f_n(ikc')\frac{dP_n}{dr}=\alpha+i\beta \tag{28}$$

oder, unter Benutzung von (25), als

$$P_nF_n(ikc')-c'f_n(ikc')\frac{\sin\Theta}{cp\cos p\Theta}\cdot\left[(2n-1)P_{n-1}+(2n-5)P_{n-3}+\ldots\right]=\alpha+i\beta\,. \tag{28'}$$

Infolgedessen gilt

$$\left\{P_nF_n(ikc')-c'f_n(ikc')\frac{\sin\Theta}{cp\cos p\Theta}\cdot\left[(2n-1)P_{n-1}+(2n-5)P_{n-3}+\ldots\right]\right\}^{-1}=\frac{\alpha-i\beta}{\alpha^2-\beta^2}=\frac{e^{i\gamma}}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}}\,, \tag{29}$$

wo $\operatorname{tg}\gamma=-\beta/\alpha$ und $\cos\gamma$ dasselbe Vorzeichen wie α haben.

Die Funktionen P sind entweder ganz ungerade oder ganz gerade[10]), die Terme

$$P_n\left(\frac{d}{d(ikc')}\right)\frac{d}{d(kc')}\frac{\sin(kc')}{kc'}$$

$$\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{\left\{(2n+1)c^2\sin^2p\Theta\left[P_n\cdot P_n\left(\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\right)\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}+P_n\left(\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\right)\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\frac{dP_n}{dr}\right]\right\}}{\left[P_nF_n(ikc\sin p\Theta)-c\sin p\Theta f_n(ikc\sin p\Theta)\frac{dP_n}{dr}\right]}\,, \tag{26}$$

und

$$P_n\left(\frac{d}{d(ikc')}\right)\frac{\sin(kc')}{kc'}\cdot\frac{dP_n}{dr}$$

sind folglich ganz imaginär oder ganz reell. Deshalb sind, wenn die Funktionen P ungerade sind, die obigen Terme rein imaginär; um einen reellen Wert von Ψ zu erhalten, nehmen wir den imaginären Sinusteil des Exponentialterms, $e^{ik(at-r+c')}$. In gleicher Weise nehmen wir bei geraden Funktionen den Kosinusteil, den Realteil des Exponentialterms.
Wenn also n gerade ist, gilt

$$P_0 = 0$$
$$P_1 = x$$
$$P_2 = \frac{3}{2}\left(x^2-\frac{1}{3}\right)$$
$$P_3 = \frac{5}{2}\left(x^3-\frac{3}{5}x\right)$$
$$P_4 = \frac{35}{8}\left(x^4-\frac{6}{7}x^2+\frac{3}{35}\right)$$
$$P_5 = \frac{63}{8}\left(x^5-\frac{10}{9}x^3+\frac{5}{21}x\right).$$

Wir wenden uns nun zur Berechnung der Werte von $[\Psi_n]$ für die ersten Ordnungen von n.

$$[\Psi] = (2n+1)\frac{kc^2}{r}\sin^2 p\Theta\cos[k(at-r+c\sin p\Theta)+\gamma]\cdot(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}}$$
$$\left[P_n\left(\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\right)\frac{d}{d(kc\sin p\Theta)}\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\cdot P_n(\mu)+P_n\left(\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\right)\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\cdot\frac{dP_n}{dr}\right]. \quad (30)$$

Wenn n ungerade ist, gilt

$$[\Psi] = (2n+1)\frac{kc^2}{r}\sin^2 p\Theta\cdot i\sin[k(at-r+c\sin p\Theta)+\gamma]\cdot(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}}$$
$$\left[P_n\left(\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\right)\cdot\frac{d}{d(kc\sin p\Theta)}\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\cdot P_n(\mu)+P_n\left(\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\right)\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\frac{dP_n}{dr}\right]. \quad (31)$$

Die Lösung des Problems, wie sie in (30) und (31) aufgestellt ist, ist viel zu allgemein. Es wird daher angenommen, daß (kc sin p Θ) klein ist, und daß die verschiedenen Terme in steigenden Potenzen von (kc sin pΘ) entwickelt sind. In allen Berechnungen werden

3. Berechnung der Koeffizienten

Fall 1:

$$n=0,\quad \operatorname{tg}\gamma_0 = -kc\sin p\Theta,\quad \alpha^2+\beta^2 = 1+k^2c^2\sin^2 p\Theta,\quad \frac{dP_n}{dr}=0$$

$$[\Psi_0] = \frac{kc^2}{r}\sin^2 p\Theta(1+k^2c^2\sin^2 p\Theta)^{-\frac{1}{2}}\frac{d}{d(kc\sin p\Theta)}\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\cdot\cos[k(at-r+c\sin p\Theta)+\gamma_0]. \quad (32)$$

nur die ersten Potenzen von kc' berücksichtigt. Die Werte von $P_n(x)$ sind im

Nach Entwicklung und Zusammenfassung der Koeffizienten der Terme nach steigenden Potenzen von kc' erhalten wir

$$[\Psi_0] = -\frac{k^2c'^3}{r}\left(1-\frac{3}{5}k^2c'^2+\frac{3}{7}k^4c'^4+\frac{19}{54}k^6c'^6+\ldots\right)\cos[k(at-r+c')+\gamma_0]. \quad (33)$$

Fall 2:

$$n=1,\quad \frac{dP_1}{dr}=\mu,\quad \operatorname{tg}\gamma_1 = -\frac{\left(\mu kc\sin p\Theta-\frac{2\mu}{kc\sin p\Theta}-\frac{\sin\Theta}{kcp\cos p\Theta}\right)}{\left(2\mu+\frac{1}{p}\sin\Theta\operatorname{tg}p\Theta\right)}$$

$$(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}} = \left[\left(2\mu+\frac{\sin\Theta}{p}\operatorname{tg}p\Theta\right)^2+\left(\mu kc\sin p\Theta-\frac{2\mu}{kc\sin p\Theta}-\frac{\sin\Theta}{kp\cos\Theta}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}$$
$$= pk\sin p\Theta\cos p\Theta[(2\mu p+\sin\Theta\operatorname{tg}p\Theta)^2\sin^2 p\Theta\cos^2 p\Theta k^2c^2+(\mu p^2\sin^3 p\Theta\cos^2 p\Theta k^3c^3-2\mu p\cos p\Theta-\sin\Theta\sin p\Theta)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (34)$$

folgenden für den späteren Gebrauch tabelliert

Nach Division durch $(2\mu p+\sin\Theta\operatorname{tg}p\Theta)$ und Anordnung nach Potenzen von kc' ist

$$(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}} = p\frac{kc}{A}\sin p\Theta\cos p\Theta\left(1+\frac{B^2}{A^2}\sin^2 p\Theta\, k^2c^2-\frac{2\mu}{A}p^2\cos^2 p\Theta\sin^3 p\Theta\, k^3c^3+\frac{\mu^2}{A^2}p^4\cos^4 p\Theta\sin^6 p\Theta\, k^6c^6\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{35}$$

wo $A = 2\mu p\cos p\Theta - \sin\Theta\sin p\Theta$ }
und $B = 2\mu p\cos p\Theta + \sin\Theta\sin p\Theta$ } ist. (36)

Wenn wir (35) nach dem binomischen Satze entwickeln und, da kc' klein ist, nur Terme bis zu $k^6c'^6$ berücksichtigen, erhalten wir

$$(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{p}{A}\sin p\Theta\cos p\Theta\left[1-\frac{1}{2}\frac{A^2}{B^2}\sin^2 p\Theta\, k^2c^2+\frac{\mu}{A}p^2\cos^2 p\Theta\sin^3 p\Theta\, k^3c^3+\frac{3}{8}\frac{B^4}{A^4}\sin^4 p\Theta\, k^4c^4\right.$$
$$\left.-\frac{3}{2}\mu\frac{B^2}{A^3}p^2\cos^2 p\Theta\sin^5 p\Theta\, k^5c^5+\left(\frac{3}{2}\frac{\mu^2}{A^2}p^2\cos^4 p\Theta-\frac{1}{2}\frac{\mu^2}{A^2}p^4\cos^4 p\Theta\right)\sin^6 p\Theta\, k^6c^6+\ldots\right]. \tag{37}$$

Nun ist

$$P_1\left(\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\right)\cdot\frac{d}{d(kc\sin p\Theta)}\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\cdot P_1(\mu)+P_1\left(\frac{d}{d(ikc\sin p\Theta)}\right)\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\cdot\frac{dP_1(\mu)}{dr}$$
$$=\left[-\frac{1}{3}+\frac{1}{10}k^2c^2\sin^2 p\Theta-\frac{1}{168}k^4c^4\sin^4 p\Theta+\frac{1}{6480}k^6c^6\sin^6 p\Theta-\ldots\right]\mu$$
$$+\left[\frac{1}{3}-\frac{1}{30}k^2c^2\sin^2 p\Theta+\frac{1}{840}k^4c^4\sin^4 p\Theta+\frac{1}{45360}k^6c^6\sin^6 p\Theta+\ldots\right]\cdot\left[\frac{\sin\Theta}{kcp}\operatorname{tg} p\Theta\right] \tag{38}$$
$$=\frac{1}{3}\left(\frac{\sin\Theta}{kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)-\frac{1}{10}\left(\frac{\sin\Theta}{3\,kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)k^2c^2\sin^2 p\Theta+\frac{1}{168}\left(\frac{\sin\Theta}{5\,kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)k^4c^4\sin^4 p\Theta$$
$$-\frac{1}{6480}\left(\frac{\sin\Theta}{7\,kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)k^6c^6\sin^6 p\Theta+\ldots \tag{38'}$$

Bei Kenntnis der Werte von allen Termen in (31) erhalten wir durch Multiplikation

$$\Psi_1 = -\frac{2n+1}{rA}p\,k^2c^3\sin^3 p\Theta\cos p\Theta\cdot\sin\left[k(at-r+c\sin p\Theta)+\gamma_1\right]\left\{\frac{1}{3}\left(\frac{\sin\Theta}{kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)\right.$$
$$-\left[\frac{1}{2}\frac{A^2}{B^2}\frac{1}{3}\left(\frac{\sin\Theta}{3\,kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)+\frac{1}{10}\left(\frac{\sin\Theta}{3\,kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)\right]k^2c^2\sin^2 p\Theta+\left[\frac{\mu}{3A}p^2\cos^2 p\Theta\left(\frac{\sin\Theta}{kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)\right]k^3c^3\sin^3 p\Theta$$
$$+\left[\frac{1}{20}\frac{A^2}{B^2}\left(\frac{\sin\Theta}{kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)+\frac{1}{8}\frac{B^4}{A^4}\left(\frac{\sin\Theta}{kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)+\frac{1}{168}\left(\frac{\sin\Theta}{5kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)\right]k^4c^4\sin^4 p\Theta$$
$$\left.-\left[\frac{\mu}{2}\frac{B^2}{A^3}p^2\cos^2 p\Theta\left(\frac{\sin\Theta}{kcp}\operatorname{tg} p\Theta-\mu\right)\right]k^5c^5\sin^5 p\Theta+\ldots\right\}. \tag{39}$$

Fall 3:

$$n=2,\quad \frac{dP_2}{dr}=\frac{-3\mu\sin\Theta}{kcp\cos p\Theta}$$

$$\operatorname{tg}\gamma_2 = -\frac{\left[\frac{1}{2}(3\mu^2-1)\left(kc\sin p\Theta-\frac{9}{kc\sin p\Theta}-\frac{9}{2}\frac{\mu\cdot\sin\Theta}{kcp\cos p\Theta}\right]\right.}{\frac{1}{2}(3\mu^2-1)\left(4-\frac{9}{k^2c^2\sin^2 p\Theta}\right)+\left(1-\frac{3}{k^2c^2\sin^2 p\Theta}\right)\frac{3\mu\cdot\sin\Theta\cdot c\sin p\Theta}{cp\cos p\Theta}}$$

$$(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}} = \left\{\left[2(3\mu^2-1)+\frac{3\mu}{r}\sin\Theta\operatorname{tg} p\Theta-\frac{9}{2k^2c^2\sin^2 p\Theta}\left(3\mu^2-1+\frac{2\mu}{p}\sin\Theta\operatorname{tg} p\Theta\right)\right]^2\right.$$
$$\left.+\left[\frac{1}{2}(3\mu^2-1)kc\sin p\Theta-\frac{9}{2kc'}\left(3\mu^2-1+\frac{\mu}{p}\sin\Theta\operatorname{tg} p\Theta\right)\right]^2\right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

Hierbei haben wir $c' = c \sin p\Theta$ aus Gründen der Kürze gesetzt.
Nach Ordnen und Vereinfachen haben wir

$$(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}} = 2\,p\,k^2\,c'^2\{[2\,p\,(3\,\mu^2-1)+3\,\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta\,2\,k^2\,c'^2 - 9\,((3\,\mu^2-1)\,p+2\,\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta)]^2$$
$$+\,k^2\,c'^2\,[(3\,\mu^2-1)\,p\,k^2\,c'^2 - 9\,((3\,\mu^2-1)\,p+\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta)]^2\}^{-\frac{1}{2}}. \tag{40}$$

Wir quadrieren die zwei Terme und nehmen $9\,(3\mu^2-1)\,p+2\mu\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta$ aus der Klammer heraus, um den ersten Term zu eins zu machen, und erhalten so

$$(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{2\,p\,k^2\,c'^2}{9[(3\mu^2-1)\,p+2\mu\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]}\left[1-\frac{4\,2p(3\mu^2-1)+3\mu\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta}{9\,(3\mu^2-1)p+2\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta}\cdot k^2c'^2+\frac{k^2c'^2}{81\,[(3\mu^2-1)\,p+2\mu\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]}\right.$$
$$\left.\cdot\{(3\mu^2-1)\,p^2\,k^4c'^4-18\,(3\mu^2-1)\,[p\,(3\mu^2-1)+\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]\,p\,k^2\,c'^2+81\,[(3\,\mu^2-1)\,p+\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]^2\}\right]^{-\frac{1}{2}}. \tag{41}$$

$$= \frac{2\,p\,k^2\,c'^2}{M}\left[1-\frac{9N^2}{M^2}k^2\,c'^2+\frac{2\,k^4\,c'^4}{M^2}2\,\{(3\,\mu^2-1)\,p+3\,\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta\}^2\right.$$
$$\left.-\,9\,p\,(3\,\mu^2-1)\,\{(3\,\mu^2-1)\,p+\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta\}+(3\,\mu^2-1)\,\frac{p^2}{M^2}\,k^6\,c'^6\right]^{-\frac{1}{2}}.$$

Schließlich haben wir

$$(\alpha^2+\beta^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{2pk^2c^2\sin^2p\Theta}{M}$$
$$\cdot\left(1-\frac{9}{2}\frac{N^2}{M^2}k^2c^2\sin^2p\Theta+\left[\frac{39N^4}{8\,M^4}-\frac{2}{M^2}\{[2p(3\mu^2-1)+3\mu\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]^2-9p\,(3\mu^2-2)\,[(3\mu^2-1)\,p+\mu\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]\}\right]k^4c^4\sin^4p\Theta\right.$$
$$\left.-\left[\frac{(3\mu^2-1)^2}{2\,M^2}+\frac{27}{2}\frac{N^2}{M^4}\{2\,[2\,p\,(3\mu^2-1)+3\mu\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]^2-9\,p\,(3\mu^2-1)\,[(3\mu^2-1)\,p+\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]\}\right]k^6c^6\sin^6p\Theta+\ldots\right), \tag{42}$$

wo

$$M = 9\,[(3\,\mu^2-1)\,p+2\,\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta] \tag{43}$$

und

$$N = 4\,[2\,p\,(3\,\mu^2-1)+3\,\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]\,[(3\,\mu^2-1)\,p+2\,\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]-9\,[(3\,\mu^2-1)\,p+\mu\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta]^2$$
$$= 15\,\mu^2\sin^2\Theta\,\mathrm{tg}^2p\Theta+10\,\mu\,p\,\sin\Theta\,\mathrm{tg}\,p\Theta-(3\,\mu^2-1)^2\,p^2. \tag{44}$$

Jetzt ist

$$P_2\left(\frac{d}{d\,(i\,k\,c\sin p\Theta)}\right)\cdot\frac{d}{d\,(k\,c\sin p\Theta)}\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\cdot P_2(\mu)+P_2\left(\frac{d}{d\,(i\,k\,c\sin p\Theta)}\right)\cdot\frac{\sin(kc\sin p\Theta)}{kc\sin p\Theta}\cdot\frac{d}{dkr}\,P_2(\mu)$$
$$=\left[\frac{14}{45}-\frac{11}{315}k^2c^2\sin^2p\Theta+\frac{1}{756}k^4c^4\sin^4p\Theta-\ldots\right]\frac{9}{4}\left(\mu^2-\frac{1}{3}\right)kc\sin p\Theta+\left[\frac{2}{3}-\frac{2}{45}k^2c^2\sin^2p\Theta+\frac{1}{315}k^4c^4\sin^4p\Theta-\ldots\right]\frac{3\mu\sin\Theta}{kcp\cos p\Theta}$$
$$=\left\{\left[\frac{7}{10}\left(\mu^2-\frac{1}{3}\right)kc\sin p\Theta+\frac{2\,\mu\sin\Theta}{k\,c\cos p\Theta}\right]-\left[\frac{11}{140}\left(\mu^2-\frac{1}{3}\right)kc\sin p\Theta+\frac{2\,\mu\sin\Theta}{15\,kcp\cos p\Theta}\right]k^2c^2\sin^2p\Theta\right.$$
$$\left.+\left[\frac{1}{336}\left(\mu^2-\frac{1}{3}\right)kc\sin p\Theta+\frac{\mu\sin\Theta}{105\,kcp\cos p\Theta}\right]k^4c^4\sin^4p\Theta-\ldots\right\}. \tag{45}$$

Wir kennen nun die Entwicklung aller Terme in Gleichung (30) und erhalten

$$[\Psi_2] = \frac{5}{r}\,k^3\,c^4\,\sin^4p\Theta\,\frac{2\,p}{M}\cdot\cos\left[k\,(a\,t-r+c\,\sin p\Theta)+\gamma_2\right]\left\{\left[\frac{7}{30}\,(3\,\mu^2-1)\,k\,c\,\sin p\Theta+\frac{2\,\mu\,\sin\Theta}{k\,c\,p\,\cos p\Theta}\right]\right.$$
$$\left.-\left[\frac{11}{420}(3\mu^2-1)\,kc\sin p\Theta+\frac{2\,\mu}{15}\frac{\sin\Theta}{kcp\cos p\Theta}\right]k^2c^2\sin^2p\Theta+\left[\frac{1}{1008}(3\mu^2-1)\,kc\sin p\Theta+\frac{\mu}{105}\frac{\sin\Theta}{kcp\cos p\Theta}\right]k^4c^4\sin^4p\Theta-\ldots\right\}. \tag{46}$$

Offensichtlich besteht Ψ_2 aus zwei Teilen; der eine beginnt mit $(k^4\,c^5\,\sin^5 p\Theta)$ in seinem ersten Term und der andere mit $(k^2\,c^3\,\sin^3 p\Theta)$. Folglich ist es klar, daß $[\Psi_3]$ Terme in noch höheren Potenzen von $(k\,c\,\sin p\Theta)$ enthält, deren niedrigster $(k^4\,c^5\,\sin^5 p\Theta)$ sein wird.

Wenn wir nur die niedrigsten Potenzen der Terme in $[\Psi_0]$, $[\Psi_1]$ und $[\Psi_2]$ berücksichtigen und die höheren Potenzen von $[\Psi_2]$, $[\Psi_3]$ usw. vernachlässigen, die $(k\,c\,\sin p\Theta)$ zwei Ordnungen höher und noch höher enthalten, können wir das Geschwindigkeitspotential der ungestörten Wellen summie-

ren. Diese Approximation gilt, da wir k c' als sehr kleine Größe behandeln, und bei höheren Ordnungen von (k c sin p Θ) in höheren Potenzen ebenfalls sehr kleine Größen sind.

Nun müssen die Werte von $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2 \ldots$ ausgerechnet werden. Es ergeben sich die folgenden Identitäten:
wenn wir die Reihe für f_n in (30) umkehren, erhalten wir

$$r\Psi_n = \frac{1 \cdot 3 \ldots (2n-1)}{(ikr)^n} \left[S_n e^{-ikr} f_n(ikr) + (-1)^n S_n' e^{rikr} f_n(-ikr) \right]. \quad (47)$$

Dies zeigt, daß, wenn r beliebig klein wird,

$$r\Psi_n = \frac{1 \cdot 3 \ldots (2n-1)}{(ikr)^n} \left[S_n + (-1)^n S_n' \right]. \quad (48)$$

Für endliches Ψ_n ist

$$S_n + (-1) S_n' = 0 \quad (49)$$

eine notwendige Bedingung. Sie ist auch eine hinreichende Bedingung [12]), aber wir wollen uns damit jetzt nicht befassen. In Übereinstimmung mit (16) wird

$$r\Psi_n = S_n \left[e^{-ikr} f_n(ikr) + (-1)^n e^{+ikr} f_n(ikr) \right]. \quad (50)$$

Wenn wir setzen

$$f_n = \alpha' + i\beta' \quad (51)$$

wird

$$r\Psi_n = -2i^{n+1} S_n \left[\alpha' \sin\left(kr + n\frac{\pi}{2}\right) - \beta' \cos\left(kr + n\frac{\pi}{2}\right) \right]. \quad (52)$$

Es ist also nötig, eine andere Form von Ψ_n zu finden. Sie kann folgendermaßen abgeleitet werden

$$P_n(\mu) = 1 - \frac{n}{1} \cdot \frac{n+1}{1} \cdot \frac{1-\mu}{2} + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} \frac{(n+1)(n+2)}{1 \cdot 2} \frac{(1-\mu)^2}{2^2} - \ldots \quad (53)$$ [13])

Wenn wir $1 - \mu$ für μ in (53) setzen, wird

$$P_n(\mu) = 1 - \frac{n}{1} \cdot \frac{n+1}{1} \cdot \frac{\mu}{2} + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} \cdot \frac{(n+1)(n+2)}{1 \cdot 2} \frac{\mu^2}{2^2} - \ldots \quad (54)$$

Der symbolische Operator $P_n\left(1 - \frac{d}{dy}\right)$ wird nun eingeführt um mit y^{-1} operieren zu können. Jetzt ist

$$\left(\frac{d}{dy}\right)^s \cdot \frac{1}{y} = (-1)(-2) \ldots (-5)\, y^{-s-1}, \quad (55)$$

$$P_n\left(1 - \frac{d}{dy}\right)\frac{1}{y} = y^{-1} + \frac{n(n+1)}{1 \cdot 2} \cdot y^{-2} + \frac{(n-1)\ldots(n+2)}{2 \cdot 4} y^{-3}. \quad (56)$$

Durch den Vergleich von (56) und (13) erhalten wir

$$f_n(y) = y\, P_n\left(1 - \frac{d}{dy}\right) \cdot \frac{1}{y}. \quad (57)$$

Nach Multiplikation beider Seiten von (57) mit $\frac{e^{-y}}{y}$ ist

$$\frac{e^{-y}}{y} f_n(y) = e^{-y} P_n\left(1 - \frac{d}{dy}\right)\frac{1}{y} = (-1)^n P_n\left(\frac{d}{dy}\right)\frac{e^{-y}}{y} \quad (58)$$

In ähnlicher Weise ist

$$\frac{e^{+y}}{y} f_n(-y) = (+1)^n P_n\left(\frac{d}{dy}\right)\frac{e^{y}}{y}. \quad (59)$$

Wenn wir nun y = ik r setzen und in (16) aus (58) und (59) einsetzen, so ist

$$\Psi_n = (-1)^n ik S_n P_n\left(\frac{d}{d\,ikr}\right)\frac{e^{-ikr}}{ikr} + ik S_n' P_n\left(\frac{d}{d\,ikr}\right)\frac{e^{+ikr}}{ikr}. \quad (60)$$

Auf die gleiche Weise ergibt sich

$$\frac{d\Psi_n}{dr} = (-1)^{n+1} k^2 S_n P_n\left(\frac{d}{d\,ikr}\right)\frac{d}{d\,ikr}\frac{e^{-ikr}}{ikr} - k^2 S_n' P_n\left(\frac{d}{d\,ikr}\right)\frac{d}{d\,ikr}\frac{e^{+ikr}}{ikr}. \quad (61)$$

Der zweite Term kann weggelassen werden, wenn die Wellen sich nur nach vorn fortpflanzen.

Unter Benutzung des Resultats von (48) ergibt sich aus (60)

$$\Psi_n = -2ik(-1)^n S_n P_n\left(\frac{d}{d\,ikr}\right)\frac{e^{+ikr} - e^{-ikr}}{2ikr} \quad (62)$$

$$= -2ik(-1)^n S_n P_n\left(\frac{d}{d\,ikr}\right)\frac{\sin kr}{kr}. \quad (63)$$

Da die Funktionen P entweder ganz ungerade oder ganz gerade sind, sind die Werte von Ψ_n gänzlich reell oder gänzlich imaginär. Es kann gezeigt werden, daß Ψ_n endlich bleibt, wenn r für alle Werte von n verschwindet, ausgenommen n = 0.

Die Funktion Ψ_n erfüllt (10), nämlich

$$\frac{d^2(r\Psi_n)}{d(rk)^2} + \left(1 - \frac{n(n+1)}{(kr)^2}\right) r\Psi_n = 0, \quad (64)$$

und die Lösung dafür ist

$$\Psi_n = A(kr)^{-\frac{1}{2}} I_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (65)$$

$$= \frac{A(kr^2)\sqrt{2}}{1 \cdot 3 \ldots (2n+1)\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{(kr)^2}{2(2n+3)} + \frac{(kr)^4}{2 \cdot 4 \ldots (2n+3)(2n+5)} - \ldots\right). \quad (66)$$

Ebenso ergibt sich aus (5) und aus (63)

$$\Psi_n = -2ik(-1)^n S_n \frac{(ikr)^n}{1 \cdot 3 \ldots (2n+1)} + \ldots \quad (67)$$

Der Vergleich von (66) mit (67) liefert die Konstante A

$$\Psi_n = -2(-1)^n i^{n+1} k S_n \left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{\frac{1}{2}} I_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (68)$$

$$= -2ik(-1)^2 S_n \frac{(ikr)^2}{1\cdot 3\ldots(2n+1)}\left(1 - \frac{k^2r^2}{2(2n+3)} + \frac{k^4r^4}{24(2n+3)(2n+5)} - \ldots\right). \tag{69}$$

Ebenso ergibt sich aus (69) und (63)

$$P_n\left(\frac{d}{dikr}\right)\frac{\sin kr}{kr} = i^n\left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{\frac{1}{2}} I_{n+\frac{1}{2}}(kr). \tag{70}$$

Wenn $F_n = \alpha + i\beta$ ist, sind die entsprechenden Ausdrücke für $\frac{d\Psi_n}{dr}$

$$\frac{d\Psi_n}{dr} = -\frac{S_n}{r^2}\left[e^{-ikr}F_n(ikr) - (-1)^n e^{+ikr}F_n(-ikr)\right] + \frac{1}{r}\frac{dS_n}{dr}\left[e^{-ikr}f_n(ikr) - (-1)^n e^{+ikr}f_n(-ikr)\right] \tag{71}$$

$$= 2i^{n+1}\frac{S_n}{r^2}\left[\alpha\sin\left(kr + n\frac{\pi}{2}\right) - \beta\cos\left(kr + n\frac{\pi}{2}\right)\right] - 2i^{n+1}\frac{1}{r}\frac{dS_n}{dr}\left[\alpha'\sin\left(kr + n\frac{\pi}{2}\right) - \beta'\cos\left(kr + n\frac{\pi}{2}\right)\right] \tag{72}$$

$$= -2ik(-1)^n S_n P_n\left(\frac{d}{dikr}\right)\frac{d}{dkr}\frac{\sin kr}{kr} - 2ik(-1)^n P_n\left(\frac{d}{dikr}\right)\frac{\sin kr}{kr}\frac{dS_n}{dr} \tag{73}$$

$$= \frac{2n(-1)^n k^2 S_n{}^2 (ikr)^{n-1}}{1\cdot 3\ldots(2n+1)}\left(1 - \frac{n+2}{2n(2n+3)}\cdot k^2r^2 + \ldots\right) - \frac{2ik(-1)^n (ikr)^n}{1\cdot 3(2n+1)}\left(1 - \frac{k^2r^2}{2(2n+3)} + \ldots\right)\frac{dS_n}{dr}. \tag{74}$$

Nun wenden wir uns der Berechnung von γ zu. Aus (72) und (73) folgt

$$\alpha\sin\left(kc' + n\frac{\pi}{2}\right) - \beta\cos\left(kc' + n\frac{\pi}{2}\right) = -(-1)^n\frac{n(kc')^{n+1}}{1\cdot 3\ldots(2n+1)} + \text{höhere Potenzen von } kc' \tag{75}$$

oder

$$\operatorname{tg}\left(kc' + n\frac{\pi}{2}\right) - \frac{\beta}{\alpha} = -\frac{(-1)^n}{\alpha\cos\left(kc' + n\frac{\pi}{2}\right)}\cdot\frac{n(kc')^{n+1}}{1\cdot 3\ldots(2n+1)}. \tag{76}$$

Wenn n gerade ist, wird (76), unter Benutzung des Wertes für α aus (20), zu

$$\operatorname{tg} kc' - \frac{\beta}{\alpha} = -\frac{n}{(n+1)(2n+1)}\frac{(kc')^{2n+1}}{[1\cdot 3\ldots(2n+1)]^2} - \ldots \tag{77}$$

Falls n ungerade ist, wird

$$\operatorname{ctg} kc' - \frac{\beta}{\alpha} = \frac{n}{(n+1)(2n+1)}\frac{(kc')^{2n-1}}{[1\cdot 3\ldots(2n-1)]^2} + \ldots \tag{78}$$

wo $c' = c\sin p\Theta$ aus Gründen der Bequemlichkeit gesetzt ist.

Für gerades n haben $\operatorname{tg}(kc') = \operatorname{tg}\gamma$ und α dasselbe Vorzeichen wie $(-1)^{n/2}$ aus (20). Für ungerade Werte von n haben $\operatorname{tg}(kc') = \operatorname{ctg}\gamma$ und α das Vorzeichen von $(-1)^{(n-1)/2}$. In beiden Fällen ist die angenäherte Lösung

$$\gamma = -kc\sin p\Theta + \frac{n\pi}{2}. \tag{79}^{14})$$

4. Geschwindigkeitspotential

Starres Hindernis

Das Geschwindigkeitspotential an einem starren und unbeweglichen Hindernis ist demnach gegeben durch

$$[\Psi_0] + [\Psi_1] + [\Psi_2] = -\frac{k^2c^3}{r}\sin^3 p\Theta\left[1 + \frac{2}{3}\frac{p}{A}\cos p\Theta\left(\frac{\sin\Theta}{kcp}\operatorname{tg} p\Theta - \mu\right) - \frac{20}{M}\frac{p}{\mu}\frac{\sin\Theta}{kcp\cos p\Theta}\right]\cos k(at - r) \tag{80}$$

$$[\Psi] = \frac{k^2c^3}{r}\sin^3 p\Theta\left[1 + \frac{2p\cos p\Theta}{3(2\mu p\cos p\Theta - \sin\Theta\operatorname{tg} p\Theta)}\cdot\frac{\sin\Theta\operatorname{tg} p\Theta}{kcp} - \mu - \frac{20\mu\sin\Theta}{9kc\cos p\Theta[(3\mu^2-1)p + 2\mu\sin\Theta\operatorname{tg} p\Theta]}\right]\cos k(at - r) \tag{81}$$

Das Volumen des festen Körpers, der durch die Rotation der Kurve gebildet ist, ist

$$\tau = \pi c^3 p^3\frac{8}{(9p^2-1)\cdot(p^2-1)},$$

wenn P gerade ist.

Durch Einsetzen von τ erhalten wir

$$[\Psi]=\frac{-(9p^2-1)(p^2-1)\pi\tau}{2rp^3\lambda^2}\sin^2 p\Theta\cos k(at-r)\left[1+\frac{2\cos p\Theta(\sin\Theta\operatorname{tg}p\Theta-\mu kcp)}{3kc(2\mu p\cos p\Theta-\sin\Theta\sin p\Theta)}-\frac{20\mu\sin\Theta}{9kc\cos p\Theta[(3\mu^2-1)p+2\mu\sin\Theta\operatorname{tg}p\Theta]}\right] \tag{82}$$

Um die Gültigkeit dieses Resultates sicherzustellen, haben wir vorausgesetzt, daß die lineare Dimension des Hindernisses sehr viel kleiner ist als die Wellenlänge der Wellen und daß das Hindernis sehr weit von der Schallquelle entfernt ist, d. h., daß

$$r \gg \lambda \gg (\tau)^{\frac{1}{3}}$$

ist, wo $(\tau)^{1/3}$ die Lineardimension des Hindernisses darstellt.

Die unmittelbare ungestörte Welle ist dargestellt durch

$$\Phi = \cos k(a + x),$$

und daraus ergibt sich, daß das Verhältnis der Amplituden umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge ist. Dieses Ergebnis gilt ebenso für ein kugeliges Hindernis. Gitter mit unregelmäßig angeordneten, nicht dicht gepackten Baueinheiten entsteht. Das Wesen der Orientierung ist hypothetisch und zweifelhaft. Allgemein wird als Tatsache angenommen, daß in einem Gel die feste Phase von einem größeren Volumen von Flüssigkeit umgeben ist, und folglich haben wir in diesem Falle mit einem nichtstarren Hindernis zu rechnen.

Die feste Phase unterscheidet sich in Kompressibilität und Dichte von dem Medium, in welchem die ebene Welle fortschreitet. Wenn die Wellenlänge in dem Festkörper λ' ist, dann ist $\lambda'=\frac{2\pi}{k'}$. Außerhalb des Festkörpers haben Φ und Ψ die gleichen Werte wie vorher. Aus (50 und (72) ergeben sich

$$\Psi_n = \frac{a_n'}{r} P_n\left[e^{-ik'r} f_n(ik'r) - (-1)^n e^{+ik'r} f_n(-ik'r)\right] \tag{84}$$

$$\frac{d\Psi_n}{dr} = \frac{2a_n'}{r^2} P_n i^{n+1}\left[\alpha\sin\left(k'r+n\frac{\pi}{2}\right)-\beta\cos\left(k'r+n\frac{\pi}{2}\right)\right]-2i^{n+1}\frac{a_n'}{r}\left[\alpha'\sin\left(k'r+n\frac{\pi}{2}\right)-\beta\cos\left(k'r+n\frac{\pi}{2}\right)\right]. \tag{85}$$

5. Der Fall eines nicht starren Hindernisses

Im Laufe der Untersuchung war es sehr schwer, auf einen starren Festkörper unter den natürlichen Hindernissen zu stoßen. Gelatinöse Substanzen sind weit davon entfernt, starre Körper zu sein. Nach der Ansicht von Weimarns[15]) bestehen Gele aus zwei Teilen: einer ultramikroskopischen festen Phase in einer flüssigen Dispersion, wobei z. T. molekulare, zum größten Teil aber kapillare Kräfte wirksam sind. Diese Theorie aber ist noch nicht das letzte Wort über den Aufbau der Gele.

Bancroft[16]) ist der Meinung, daß Gele im allgemeinen nicht erhalten werden, wenn man die Reaktionsteilnehmer in genügend hohen Konzentrationen anwendet. Arsen[17]) meint, daß eine Ausscheidung von Gelen häufig dann stattfindet, wenn die Ausbildung einer normalen Kristallgitterstruktur durch die besonderen Umstände nicht begünstigt ist. Häufig ergeben sich Gele nur deshalb, weil große, unsymmetrische Bauteile vorliegen, die sich bei der Ausscheidung aus der Lösung nicht regulär orientieren können, so daß ein ausgedehntes

ϱ und ϱ' seien die Dichten, m und m' die Kompressibilitäten von Flüssigkeit und dem Hindernis. Dann gilt

$$\frac{k'^2}{k^2}=\frac{\varrho' m}{\varrho m'}.$$

Jetzt geht die Bedingung, die von jedem harmonischen Element erfüllt werden muß, aus der Form (22) in die Form

$$\frac{d\Phi}{dr}+\frac{d\Psi}{dr}_{(\text{außen})}=\frac{d\Psi}{dr}_{(\text{innen})} \tag{87}$$

über, wo (außen) und (innen) sich auf die zwei Werte von Ψ beziehen, die einmal für das umgebende Medium und dann einmal für das Hindernis selbst gelten.

Die Drucke auf den zwei Seiten der Oberfläche ergeben beim Gleichsetzen

$$\varrho[\Phi+\Psi_{(\text{außen})}]=\varrho\,\Psi_{(\text{innen})} \tag{88}$$

Aus diesen Gleichungen sind vollständige Lösungen zu erhalten, aber wir beschränken uns darauf, den Wert der ersten Terme zu bestimmen, da wir kc und kc' als sehr klein annehmen.

Wenn in diesem Falle $r = c\sin p\Theta$ ist, erhalten wir aus (66) und (74)

$$\left.\begin{aligned}\Psi_{0(\text{innen})} &= -2ik'a_0'\\ \frac{d\Psi_0}{dr}_{(\text{innen})} &= \frac{2}{3}ik'^3a_0'c\sin p\Theta\end{aligned}\right\} \tag{89}$$

aus (3) und (6)

$$\left.\begin{aligned} \Phi_0 &= 1 \\ \frac{d\Phi_0}{dr} &= -\frac{k^2}{3} c \sin p\Theta \end{aligned}\right\} \quad (90)$$

und aus (21)

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{0(\text{außen})} &= \frac{a_0}{c \sin p\Theta} \\ \frac{d\Psi_0}{dr}_{(\text{außen})} &= -\frac{a_0}{c^2 \sin^2 p\Theta}. \end{aligned}\right\} \quad (91)$$

Wenn wir aus (87) und (88) a'$_0$ eliminieren und substituieren und höhere Terme von kc sin pΘ in der Entwicklung weglassen, so ist

$$a_0 = -\frac{k^2 c^3}{3} \frac{m' - m}{m} \sin^3 p\Theta \quad (92)$$

Bei Anwendung derselben Gleichungen für n = 1 erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{1\,(\text{innen})} &= -\frac{2}{3} k'^2 \mu a_1' c \sin p\Theta \\ \frac{d\Psi_1}{dr}_{(\text{innen})} &= -\frac{2}{3} a_1' k'^2 \left(\mu - \frac{1}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta\right) \end{aligned}\right\} \quad (93)$$

Ebenso

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= \mu i k c \sin p\Theta \\ \frac{d\Phi_1}{dr} &= i k \left(\mu - \frac{1}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta\right) \end{aligned}\right\} \quad (94)$$

und

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{1\,(\text{außen})} &= -i a_1 \mu \frac{1}{k^2 c^2 \sin^2 p\Theta} \\ \frac{d\Psi_1}{dr}_{(\text{außen})} &= \frac{2 i a_1}{k c^3 \sin^3 p\Theta} \left(\mu + \frac{1}{2p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta\right) \end{aligned}\right\} \quad (95)$$

Gleichungen (93), (94) und (95) liefern

$$a_1 = \frac{k^2 c^3 \sin^3 p\Theta}{2\varrho' L + \varrho} \left(\mu - \frac{1}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta\right)(\varrho - \varrho'), \quad (96)$$

wo

$$L = \mu + \frac{1}{2p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta$$

bedeutet.

In ähnlicher Weise ergibt sich für das zweite harmonische Element für n = 2

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{2(\text{innen})} &= \frac{i}{5} a_2' k'^3 \left(\mu^2 - \frac{1}{3}\right) c^2 \sin^2 p\Theta \\ \frac{d\Psi_2}{dr}_{(\text{innen})} &= \frac{2i}{5} k'^3 c \sin p\Theta a_2' \left(\mu^2 - \frac{\mu}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta - \frac{1}{3}\right) \end{aligned}\right\} \quad (97)$$

$$\left.\begin{aligned} \Phi_2 &= \frac{3}{4} \left(\mu^2 - \frac{1}{3}\right) k^2 c^2 \sin^2 p\Theta \\ \frac{d\Phi_2}{dr} &= \frac{3}{2} k^2 c \sin p\Theta \left(\mu^2 - \frac{\mu}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta - \frac{1}{3}\right) \end{aligned}\right\} \quad (98)$$

und

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{2(\text{außen})} &= -\frac{9}{2k^2} a_2 \left(\mu^2 - \frac{1}{3}\right) \frac{1}{c^3 \sin^3 p\Theta} \\ \frac{d\Psi_2}{dr}_{(\text{außen})} &= \frac{27}{2} \frac{a_2}{k^2 c^4 \sin^4 p\Theta} \left(\mu^2 - \frac{2}{3p} \mu \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta - \frac{1}{3}\right) \end{aligned}\right\} \quad (99)$$

Zusammenfassung von (97), (98) und (99) führt zu

$$a_2 = \frac{A}{3} k^4 c^5 \sin^5 p\Theta \cdot \frac{\varrho - 5\varrho'}{3B\varrho' + 2A\varrho}, \quad (100)$$

wo

$$A = -\left(\frac{1}{3} + \frac{\mu}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta - \mu^2\right)$$

und

$$B = -\left(\frac{1}{3} - \frac{2}{3} \frac{\mu}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta - \mu^2\right)$$

sind.

Da a_2 den Ausdruck kc sin pΘ zwei Ordnungen höher enthält als a_0 oder a, sind wir berechtigt, a_2 zu vernachlässigen, wenn kc sin pΘ klein ist.

In einem Abstand r von dem Hindernis ist das Geschwindigkeitspotential der gestreuten Wellen:

$$\Psi = \frac{1}{r} e^{ik(at-r)} (a_0 + a_1 \mu)$$

$$= -\frac{1}{3r} k^2 c^3 \sin^3 p\Theta \, e^{ik(at-r)}$$

$$\left[\frac{m' - m}{m} + 3 \frac{\varrho - \varrho'}{2L\varrho' - \varrho} \cdot \mu \cdot \left(\mu - \frac{1}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta\right)\right]. \quad (101)$$

Wenn wir jetzt die Beziehungen benutzen

$$\left.\begin{aligned} \tau &= \pi c^3 p^3 \frac{8}{(9p^2 - 1)(p^2 - 1)} \\ k &= \frac{2\pi}{\lambda} \\ \text{und} \quad L &= \mu + \frac{1}{2p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta, \end{aligned}\right\} \quad (102)$$

erhalten wir beim Weglassen des imaginären Teiles von (101)

$$\Psi = -\frac{(9p^2 - 1)(p^2 - 1)}{6 r p^3 \lambda^2} \pi \tau \sin^3 p\Theta \cdot \cos k(at - r)$$

$$\left[\frac{m' - m}{m} + 3\mu \frac{\varrho - \varrho'}{2L\varrho' + \varrho} \left(\mu - \frac{1}{p} \sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta\right)\right]. \quad (103)$$

Der obige Ausdruck ist analog zu dem in (82) enthaltenen, wenn wir m' und ϱ' unendlich werden lassen. Man kann zeigen, daß die Bedingung, daß kc klein ist, immer gut gilt, wenn m' und ϱ' beide unendlich sind. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen von Poisson[18]) und Lord Rayleigh[19]) überein, die sich aus den allgemeinen Gleichungen für die Schwingungen eines Luftzylinders in den 3 Dimensionen ergaben, im Falle (m' — m) und (ϱ' — ϱ) klein sind.

6. Ableitung der Geschwindigkeit

Die Beziehungen für die Geschwindigkeiten können unmittelbar aus (103) auf Grund folgender Betrachtung abgeleitet werden. Wir nehmen eine Schicht von N Partikeln im Kubikzentimeter mit der Dicke dz, die sich in einer zu der Fortpflanzungsrichtung der ebenen Welle senkrechten

Ebene unbegrenzt ausbreitet. Das Geschwindigkeitspotential der primären Wellen kann in der Form

$$\Phi = e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{3}{v_1}\right)} \tag{104}$$

geschrieben werden, wo $\lambda_1 = \frac{v_1}{\nu}$ wie üblich die Wellenlänge bedeutet.

Das Potential der ebenen Wellen, die von den getrennten Wellen gebildet werden, ist

$$\Psi = A\, i\, dz \cdot e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{3}{v_1}\right)}. \tag{105}$$

Um die Resultate $(\Phi + \Psi)$ zu erhalten, wird ein Geschwindigkeitspotential eingeführt, das dem der Welle mit der Geschwindigkeit v_2 in der Schicht äquivalent ist und also

$$\Psi' = e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{z - dz}{v_1} - \frac{dz}{v_2}\right)} = \left[1 + 2\pi i \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right)\frac{dz}{1}\right] e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{dz}{v_2}\right)} \tag{106}$$

ist, wo $\lambda = \frac{v_2}{\nu}$ die Wellenlänge ist. Daraus folgt

$$1 - \frac{v_2}{v_1} = \frac{\lambda}{2\pi} t. \tag{107}$$

Wir führen nun die Abkürzung

$$\beta = \frac{(9p^2 - 1)(p^2 - 1)}{6p^3} \cdot \tau N \sin^3 p\Theta \tag{108}$$

ein, welche den Raum angibt, der von den streuenden Partikeln eingenommen wird, und erhalten aus (103) und (107)

$$\frac{v_1 - v_2}{v_1} = \frac{\beta}{2}\left[\frac{m' - m}{m'} + 3\mu \frac{\varrho - \varrho'}{2L\varrho' + \varrho}\left(\mu - \frac{1}{p}\sin\Theta \operatorname{tg} p\Theta\right)\right]. \tag{109}$$

7. Diskussion der Resultate

Die Einschränkung, die diese Beziehung erfährt, ist, daß $\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2$ oder $(kr)^2$ vernachlässigt worden ist im Vergleich zu 1. Dies hat die Bearbeitung des Problems bei der Summierung der verschiedenen harmonischen Elemente beträchtlich erleichtert. β, das in unserem Ausdruck auftritt, schließt das Volumen der Partikeln und einen konstanten Faktor ein. Dieser Faktor enthält p und ist eine Funktion des Winkels. Dies zeigt, daß β von der Größe der einzelnen Partikel abhängt und außerdem von ihrer Form, wie sich einwandfrei ergeben hat. Es ist interessant, daß dieses beachtliche Resultat sich ganz zufällig im Laufe unserer Untersuchung herausgestellt hat.

Diese Abhängigkeit der Geschwindigkeit der gestreuten Wellen von der Gestalt der Partikeln läßt erkennen, daß der Streuprozeß wesentlich und grundlegend anders ist, wenn die Teilchen keine Kugelgestalt besitzen. Da in den Formeln von Herzfeld[2]) und anderen Autoren nur das Gesamtvolumen der kugeligen Partikeln in den Ausdruck für die Geschwindigkeit eingeht, glaubten sie sich zu der Annahme berechtigt, daß ihre Formeln auch auf die Fälle von Teilchen anderer Gestalt anzuwenden seien. Diese Erwartung hat sich jetzt als unbegründet erwiesen. Der obige Ausdruck zeigt deutlich: die Geschwindigkeit ist eine Funktion der Dichten der beiden Phasen, der Kompressibilitäten, des Gesamtvolumens der festen Phase und der Terme, die mit der blattartigen und nicht — wie üblich angenommen — kugelförmigen Gestalt der Partikeln zusammenhängen. Es ist immerhin nicht ganz klar, in welcher Weise die Faktoren $\sin p\Theta$ oder $\operatorname{tg} p\Theta$ sich für die verschiedenen Werte von p und Θ verhalten. Wie schon ausgeführt, ähnelt der in unserer Untersuchung betrachtete Festkörper umsomehr einem normalen Gel, je größer der Wert von p ist. Im Augenblick sind wir mit einer theoretischen Erörterung hierüber beschäftigt, und es genügt die Erwähnung, daß dieses Ergebnis genauer ist als jedes andere, wenigstens für den Fall der Gele. In einer weiteren Abhandlung wird gezeigt, wie die Geschwindigkeit mit Form und Größe der streuenden Teilchen variiert.

In der vorliegenden Untersuchung ist die Dämpfung der Longitudinalwelle in der Flüssigkeit vernachlässigt worden; dies ist gerechtfertigt, wenn die Frequenz sehr hoch ist, wie in dem Falle der Ultraschallwellen. Die Kompressibilität ist nicht in adiabatischen und isothermen Anteil zerlegt. Im allgemeinen nimmt man in einem gleichförmigen Medium die letztere, aber in unserem Falle können wir Wärmeleitung von der Flüssigkeit zum Festkörper erwarten; da jedoch der Unterschied zwischen beiden nur klein ist, haben wir nur einen Wert für die Kompressibilität in Rechnung gesetzt.

Schließlich, wenn die Teilchen nicht isotrop sind, muß die Theorie von Voigt[20]) für das Verhalten einer mikrokristallinen Substanz, die von anisotropen regellos angeordneten Teilchen gebildet ist, angewendet werden. Diese Arbeit wird in Kürze in Angriff genommen werden.

Ich habe mich bemüht, Formeln für die Geschwindigkeit von Schallwellen hoher Frequenz in einem Gel zu entwickeln. Meine Resultate liefern einen besseren Ausgangs-

punkt für die Berechnung der Kompressibilität solcher Substanzen, wenn die Geschwindigkeit der Schallwellen bestimmt werden kann. Eine Technik mit Ultraschallwellen wird für diesen Zweck entwickelt.

Die hier gegebene Untersuchung mußte einen langen Weg einschlagen, um die ursprüngliche Annahme zu widerlegen, daß die Gestalt der Partikeln unwesentlich ist. Meine Resultate lassen erkennen, daß sowohl Größe als auch Gestalt der Partikeln die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen beeinflussen.

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Abhandlung wird eine Formel für die Geschwindigkeit von Schallwellen in gelatinösen Substanzen abgeleitet. Diese Gele werden genauer erfaßt, wenn man für sie eine Form annimmt, die durch die Beziehung $r = c \cdot \sin p\Theta$ gegeben ist, als wenn man den Teilchen kuglige Form zuspricht. Das Geschwindigkeitspotential, das auf Grund dieser Betrachtung abgeleitet werden kann, entspricht dem von Lord Rayleigh hergeleiteten, das sich tatsächlich als ein Spezialfall dieser Annahme ergibt. Darüber hinaus führt die vorliegende Untersuchung auf ein interessantes Resultat: die Streuung der Wellen ist nicht unabhängig von der Form der Teilchen, wie Herzfeld und andere Autoren annahmen.

Die Behandlung beruht auf der Lösung der Gleichungen für die Bewegung innerhalb und außerhalb der festen Phase, und zwar in der Form von progressiven Reihen in zonalen harmonischen Funktionen. Gewisse unbestimmte Koeffizienten werden ausgerechnet, indem die Grenzbedingungen auf jedes harmonische Element getrennt angewendet werden.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Satya Prakash, der sich für meine Untersuchung interessierte und seine freundliche Zustimmung zu ihrer Veröffentlichung gab.

Literaturverzeichnis:

1) Lord Rayleigh, Proc. Lond. Math. Soc. **4,** 253 (1892); Collected Papers **1,** 139; Theory of sound **2,** 240 (London 1896).
2) Lamb, H., Proc. Lond. Math. Soc. **27,** 120 (1900); Hydrodynamics, 5. Aufl. (Cambridge 1924).
3) Herzfeld, K. F., Phil. Mag., 5. Aufl. **9,** 731 (1930).
4) Forsythe, A. R., Treatise on differential equations, 6. Aufl., Beisp. 7, S. 162.
5) Todhunter, I., Functions of Laplace, Lame and Bessel, 4 (London 1875).
6) Ferrers, Spherical harmonics.
7) Grey und Mathews, Bessels Functions.
8) Stokes, Phil. Trans. **1868** (Zitiert nach Rayleigh).
9) Todhunter, I., ebd. 22.
10) Forsythe, A. R., ebd. 164.
11) Todhunter I., ebd. 4.
12) Lord Rayleigh, Theory of sound. **2,** 200.
13) Thomson und Trait, Nat. Phil. 782.
14) Lord Rayleigh, Theory of Sound 276.
15) v. Weimarn, P. P., Grundzüge der Dispersoid-Chemie 39 (Dresden 1911).
16) Bancroft, J. Phys. Chem. **24,** 100 (1920).
17) Arsen, J. Phys. Chem. **30,** 306 (1926).
18) Poisson, Zit. nach Raleigh, Theory of sound 296.
19) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **47,** 375 (1899); Collected Papers **4,** 397; auch Herzfeld, Z. Phys. **23,** 341 (1924), zitiert nach Phil. Mag. **1930,** 753.
20) Voigt, V., Gott. Abh. **40** (1887); Wied. Ann. d. Phys. **38,** 573 (1899).

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Cincinnati USA.

Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz[1][2]

Von M. H. Fischer und W. J. Suer.

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Mai 1950)

IX. Über die Cholesterin-Steinbildung in den Gallengängen (45).

1. Die Behandlung dieses Gegenstandes an dieser Stelle mag überraschen, sie ist aber berechtigt; denn das eigentliche Problem der Gallensteinbildung ist die „Löslichkeit" der „Fette" in kolloiden Hydraten.

Eduard Kaufman (46) nennt die Gallensteinkrankheit „Die häufigste und wichtigste Krankheit der Gallengänge und besonders der Gallenblase". Aber der Mechanismus der Gallensteinbildung bleibt unklar. Ludwig Hektoen definiert den Prozeß als die Entstehung „eines festen Niederschlags aus den Körperflüssigkeiten". Neuere Autoren übernehmen die Ansicht B. Naunyns (47), der annimmt, daß Gallenstauung, pathologische Veränderungen, besonders Entzündungen der Gallenwege und der Gallenblase und die Anwesenheit verschiedener (noch lebender) Organismen im Innern der Cholesterinsteine die Hauptursache bilden. Aber eine Erklärung dafür, wie diese Veränderungen zustande kommen, haben wir noch nicht. Die Analyse der Galle aus der menschlichen Gallenblase ergibt, daß sie mindestens 47 $^0/_{00}$ und höchstens 177,3 $^0/_{00}$ (48) feste Bestandteile enthält. Gorup-Besanez, der den höheren Wert angegeben hat,

[1]) Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. **119,** H. 1, 1 (1950).
[2]) Übersetzt von R. Jäger und R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.).

unterteilt ihn noch folgendermaßen: 107,9‰ Gallensäuren, 22,1‰ Muzin und Pigment, 10,8‰ Asche und Alkali, 47,3‰ „Lipoide".

Die Analyse sagt nichts über die Form, in der die Stoffe in der Galle vorliegen. Betrachten wir die Asche mit den Alkalien als an die organische Substanz gebunden, so haben wir wieder die hydrophilen Kolloide.

Wenigstens die Hälfte der „Lipoide" der Galle sind Fettsäuren, die aber nicht frei vorliegen, sondern als Seifen. Zieht man diese Seifen vom „Gesamt-Lipoid-Gehalt" ab, so verbleibt noch ein Drittel bis ein Sechstel des „Fett"-Gehaltes als Cholesterin.

Deshalb sagt die weiter detaillierte Analyse von B. Moore (49) mehr. Sie gibt für die Gallenblasen-Galle in Prozenten an: Cholesterin 0,449, Lecithin 2,692, Fette 2,841 Seife 3,155, gallensaure Alkalisalze 11,959, Muzin 0,454 und andere organische Stoffe 0,973.

Die beiden wichtigsten Punkte dieser Analyse sind a) der hohe Gehalt hydratisierten Materials (15%, das ist der Anteil an hydratisierten Kolloiden im Blutplasma und in fast allen „weicheren" Geweben); und b) der hohe Cholesteringehalt. Allgemein wird behauptet, daß Cholesterin in „Wasser" völlig „unlöslich" ist.

Um diese (nur im Protoplasma anzutreffende) Stabilisierung eines Fettes oder eines fettähnlichen Stoffes in feinstverteilter Form zu erklären, muß man die Gesetze heranziehen, die die Bildung und Zerstörung der Emulsionen beherrschen (50). Dabei ist nur die „Hydrophilie" eines Stabilisators (seine Hydratationskapazität) wichtig, nicht seine spezielle chemische Natur, gleichgültig, ob es sich um einen Eiweißkörper handelt oder um ein Kohlehydrat oder sogar um eine Fettsäure. Die Emulsion „bricht", sobald diese „Hydrophilie" bis zu einem gewissen Grad vermindert wird. Diese Vorstellung gibt uns die Erklärung dafür, daß die Einführung eines Stoffes z. B. einer Säure in die Galle zum Ausfällen des Cholesterins führt. Die hydratisierten Seifen werden nämlich dadurch in die nicht hydratisierten und nicht wasserbindenden Fettsäuren umgewandelt, und die Proteinat-Hydrate werden von ihren Basen getrennt und fallen aus. Die Folge davon ist, daß nun in dem System freies Wasser erscheint. In freiem Wasser bleiben aber die Lipoide nicht beständig dispergiert (51). Diese Anschauung über die Gallensteinbildung wurde von H. B. Weiser (52) bestätigt.

Die Annahme der Emulsionszerstörung als Ursache des Ausfallens von Cholesterin hat einen qualitativen Mangel. Normale Galle ist optisch leer, das bedeutet, daß die fettähnlichen Stoffe darin nicht nur emulgiert, sondern echt gelöst sind. Galle vermag Lipoide echt (molekulardispers) zu lösen. In Wasser sind Lipoide nicht löslich. In der Galle ist Wasser an die übrigen Bestandteile gebunden, und diese „Hydrate" vermögen, wie früher gezeigt, fettähnliche Stoffe in echte „Lösung" zu bringen (53). (3—15% Alkohole, Ester, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe — alle in Wasser unlöslich — können in Hydraten gelöst werden.)

Wenn jeder der vier Hauptbestandteile der Galle wieder in seinen normalen physikalischen Zustand gebracht wird, nämlich in den des hydratisierten Kolloids (etwa durch Behandlung mit Alkali), so erweisen sie sich alle als fähig, Cholesterin echt zu lösen, und sie vermögen sogar mehr Lipoide zu lösen, als es der physiologischen Lipoid-Konzentration der Galle entspricht. Cholesterin geht „klar" in Lösung in jedem der Stoffe, wie Na-Proteinat-Hydrat, Kaliumoleat, gallensaurem Na oder Kaliummuzinat. Auch in Gemischen dieser Stoffe, die etwa den Verhältnissen in der Galle entsprechen, ist Cholesterin löslich.

Daraus folgt, daß die Cholesterinsteinbildung a) nicht abhängig ist von der Eindickung der Galle, b) sondern abhängig von einer Verminderung des Hydratationsgrades der hydrophilen Gallenkolloide. Bloße Gallenstauung, die zur Eindickung führt, ergab im Tierversuch niemals Konkrementbildung. Dagegen hat die Wirkung gewisser Mikroorganismen, die, von Gallen-Kranken gewonnen, den Versuchstieren intravenös injiziert wurden, regelmäßig zur Bildung von Konkrementen geführt.

Die Entdeckung von typhusartigen und Koli-Bazillen im Innern von Gallensteinen führte früh zu dem Schluß, daß die Infektion der Galle durch diese Organismen für die Steinablagerung verantwortlich war, eine durch die Experimente S. P. Kramers (54) wohl gestützte Ansicht. Er impfte ein klares Kulturmedium, das zur Hälfte aus menschlicher Galle und zur anderen Hälfte aus alkalischer Peptonbouillon bestand, mit diesen Mikroorganismen. Es entstanden regelmäßig „Steine" gemischter Zusammensetzung (hauptsächlich Cholesterin). Andere

Mikroorganismenarten riefen nicht diesen Effekt hervor, wenn sie nicht Säurebildner waren.

E. C. Rosenow (55) erklärte das auslösende Moment in der Pathogenese der Gallensteinablagerung in den Gallengängen. Er zeigte, wie die intravenöse Injektion von Streptokokken, die aus den Wänden entzündeter Gallenblasen und aus Steinen menschlicher Krankheitsfälle isoliert wurden, zum gleichen pathologischen Bild bei Tieren führte. Bis dahin hatte man den aufsteigenden Weg der Gallengangsinfektion für den einzigen gehalten. Rosenows Beobachtungen bewiesen, daß es sich um einen metastatischen Vorgang handelte. Er bewies, daß sogar der Kolibazillus, der lange für eine Hauptursache der vom Darm aus bedingten Gallensteine gehalten wurde, wirklich nach seiner intravenösen Injektion in die Gallenblasenwand geriet (56).

Abb. 8 beweist das ebenfalls: Gallenblasenentzündung mit Steinbildung bei einem Hunde nach intravenöser Injektion von Strep-

Abb. 8

Abb. 9

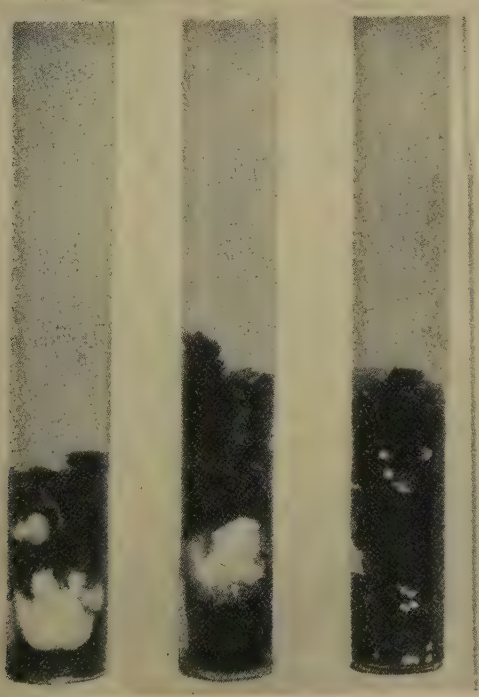


Abb. 10

Abb. 8 Die Steine fanden sich in der hämorrhagischen und infiltrierten Gallenblase eines Hundes nach wiederholten intravenösen Injektionen von Streptokokken, die aus einem menschlichen Fall von Gallensteinkrankheit isoliert wurden (E. C. Rosenow)

Abb. 9 Cholesterinsteine, gebildet in alten Fleischbreikulturen von hämolytischen Streptokokken (E. C. Rosenow)

Abb. 10 Die Konkremente getrennt von den Kulturen in Abb. 9

tokokken, die aus der Galle eines Menschen mit Gallensteinen gewonnen waren. Rosenow stellte zuerst fest, daß Cholesterinablagerungen nur dann auftreten, wenn die injizierten Streptokokken dem säurebildenden Typ angehörten (57). Die in vivo aktiven (zur Gallensteinbildung fähigen) Mikroorganismen bilden Cholesterinsteine auch in vitro (58). In Abb. 9 und 10 ist ein Aufguß von 450 g gemahlenem Rindermuskel in 1 Liter Wasser (das ist ein Hydrat ohne freies Wasser) beimpft worden mit Streptokokken aus der Galle eines Menschen mit Gallenblasenentzündung mit Steinen. Nach drei Wochen ist die Cholesterin-Konkrement-Bildung deutlich zu sehen. (In Abb. 9 innerhalb der Fleischmasse, in Abb. 10 isoliert.)

Solche Experimente machen auch den Mechanismus bei der Ablagerung von Cholesterinkonglomeraten in anderen Geweben verständlicher, z. B. in der Prostata, den Meningen, der Harnblase usw.

Diese Beziehungen und Verflechtungen sollten als der — und klinisch ausgedrückt — einzige Mechanismus angesehen werden, der überhaupt zur Konkrementbildung führt. Keine allgemeine Schädigung kann dafür verantwortlich gemacht werden, sondern nur lokale. Mit anderen Worten: die chemische Wirkung der metastatisch abgelagerten Mikroorganismen bestimmt den Charakter der Gewebsreaktion, die in den erwähnten Beispielen zur Cholesterinablagerung führt. In anderen Fällen kann sie auch die Ablagerung von Urat, Calcium usw. bewirken.

Diese Anschauung führt das klinisch-pathologische Bild der Cholesterinsteinbildung zurück auf eine Infektion der Gallenwege.

Chemischer Charakter und chemische Wirkung der infizierenden Mikroorganismen müssen dann so beschaffen sein, daß sie die Hydrophilie und Hydratation der Galle vermindern. In dem System können auch andere Stoffe gefällt werden. Deshalb sind die Steine selten „rein".

Einwände gegen diese vereinfachenden Annahmen sind von zwei Seiten erhoben worden. Ist der Mechanismus der Gallensteinbildung immer zurückzuführen auf eine Infektion der Lebergallengänge und/oder der Wand der Gallenblase? Ja, denn es ist keine allgemeine chemische Schädigung denkbar, die in der Lage wäre, die Gallenblasenentzündungskrankheit nur in diesen eng umschriebenen lokalen Bezirken hervorzurufen. Eine lokale Änderung des chemischen Geschehens ist dazu erforderlich. Anderseits hat man entgegengehalten, daß gleichzeitig entstandene Gallensteine nicht die gleiche chemische Zusammensetzung haben. Diese Behauptung beruht auf Untersuchungen wie denen von D. B. Phemister und H. G. Aronson (59) an mehreren Fällen von Gallensteinbildung. Dabei stießen drei oder mehr Gallensteine eng zusammen und füllten die ganze Gallenblase aus. Wichtig ist aber, daß die Steine im Innern die gleiche Zusammensetzung hatten und sich nur in ihren Außenschichten unterschieden. Gallensteine wachsen durch Anlagerung. Wenn die Steine eine Gallenblase ganz ausfüllen, so bleiben die an der Öffnung des Duktus cysticus im Strom des Gallensekretes, jene im Fundus dagegen nicht. Lebergalle erreicht sie nicht mehr, sondern sie werden nur umgeben von dem schleimigen Sekret der Gallenblasenschleimhaut.

Die lösende Kraft der Hydrate — im Gegensatz zu freiem Wasser — ist verantwortlich für die „echte" Löslichkeit des Cholesterins in der Galle. Säure allein genügt schon, um die Hydratation der Galle zu vermindern. Deshalb genügt die Infektion der Gallenwege mit säurebildenden Mikroorganismen zur Erklärung der Ursache der Gallensteinkrankheit.

X. Protoplasma als autoxydatives System (60)

1.

Lebendige Substanz ist mit einem Feuer zu vergleichen. Zu seiner Aufrechterhaltung müssen 1. Sauerstoff zugeführt und 2. die Reaktionsprodukte der Verbrennung, Kohlendioxyd und Wasserdampf entfernt werden. Diese Zellatmung wird allgemein der Wirkung verschiedener „Fermente" oder „Enzyme" zugeschrieben. „Katalase" ist in diesem Zusammenhang als Zersetzer von „Peroxyden" betrachtet worden, „Oxydase" als Umformer des atmosphärischen Sauerstoffs in einen aktiven Sauerstoff. Wie oben geschildert (61), verhalten sich alte Laborpräparate von Fibrin, Kasein und Albumin, wenn sie in einen geeigneten kolloiden Zustand gebracht werden, wie die natürlichen Fermente. Kurz gesagt: Protein-Hydrat ist Ferment. Wenn Protein das aktive Prinzip in diesen oxydativen Fermentprozessen ist, so sollte man annehmen, daß es selbst Anzeichen von Sauerstoffaufnahme und Kohlendioxydabgabe erkennen läßt. Wie das geschieht, wollen wir hier berichten.

Die Selbstoxydation des Protoplasmas kann wohl mit dem Verhalten eines sogenannten „trocknenden" Öls verglichen wer-

den. Leinöl z. B. ist flüssig und bleibt auch flüssig, solange es in der geschlossenen Flasche als zusammenhängende Flüssigkeit gehalten wird. Als Film ausgestrichen, wird es in wenigen Stunden fest. Diese Veränderung ist nicht ein eigentliches Trocknen, sondern ein Oxydationsvorgang. Leinölsäuren oxydieren zu Linoxynsäure, ähnliche Säuren geben entsprechende Oxydationsprodukte. Während des „Trocken"-Prozesses nimmt das Öl zuerst Sauerstoff aus der Luft auf und erleidet eine Gewichtzunahme von 10—15%. Die damit verbundene Volumvermehrung läßt den Film runzeln. Nach Tagen aber tritt ein dem CO_2 und H_2O entsprechender Gewichtsverlust ein, und die Runzeln glätten sich wieder. Nach unserer Meinung ist dieser Prozeß das Analogon der Protoplasmaatmung.

Die nächsten Abschnitte versuchen, diese Autoxydation des trocknenden Öls zu vergleichen mit der des Protoplasmas. Das erfordert 1., daß ein altes Protein-Präparat wieder in seinen richtigen Kolloidzustand versetzt wird, in dem es dann den Gewebskolloiden gleicht, und 2., daß es dünn ausgestrichen wird, damit es genügend mit Sauerstoff in Berührung kommt, analog den Zellen im lebenden Organismus, die von den sauerstoffführenden Gewebsflüssigkeiten umspült werden.

2.

Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 11. Proteinmischungen (A), deren Zusammensetzung weiter unten angegeben wird, werden in Gefäße gegeben, die mit Rohren zur Ein- und Ausleitung von Gasen versehen sind. Die Gefäße stehen in einem Wasserbad mit konstanter Temperatur (B). Das verwendete Gas wird (gut gereinigt) durch oder über das Reaktionsgemisch geleitet, die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in einem Absorptionskölbchen gesammelt (C).

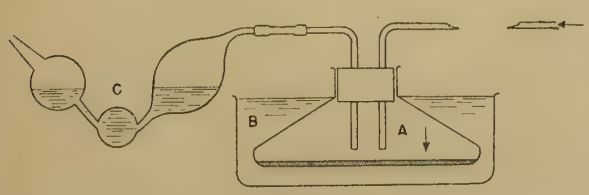


Abb. 11

Da alle Kolloide schäumen, werden die Proteinate am besten in der Weise der Gasatmosphäre ausgesetzt, daß man sie als dünnen Film ausbreitet. Nachdem wir als Träger des Proteinat-Films zuerst Glasperlen und Glaswolle verwendet hatten, breiteten wir zuletzt den Film auf dem breiten Boden eines Kolbens aus. Aber selbst bei dieser Versuchsanordnung macht die Verteilung einer Partie auf zwei Kolben und auf zwei gleichgroße Oberflächen noch Schwierigkeiten.

Die Reaktion in dem kolloiden System verläuft langsam (ebenso wie die Reaktion einer Base oder einer Säure mit einem Eiweiß), und die Natur des Reaktionsproduktes hängt weitgehend von diesem Zeitfaktor ab. Ein anderer Einwand gegen die zu schildernden Ergebnisse macht geltend, daß nicht das Proteinat-System selber, sondern die in ihm anwesenden Mikroorganismen für die Gasumsätze verantwortlich sind. (Selbst dann, wenn unter möglichst sterilen Bedingungen und unter bakteriologischer Kontrolle gearbeitet wird.) Die Wirkung der Mikroorganismen kann aber ausgeschlossen werden aus folgenden Gründen: 1. Die oxydative Reaktion konnte in Parallelversuchen gefördert oder unterdrückt werden, auch wenn die Proteinate beider Versuche gleich gute Nährböden für Mikroorganismen darstellen. 2. Standard-Proteinate, die an aufeinanderfolgenden Tagen geprüft wurden, zeigten keine Zunahme der „enzymatischen" Wirksamkeit. Eine solche Zunahme wäre aber zu erwarten gewesen, wenn Mikroorganismen für den Effekt verantwortlich gemacht werden könnten. Die Proteinate wurden, wenn nicht anders bemerkt, in Salzwasser dispergiert. Das ist nötig, 1. um die Hydrolyse zu unterdrücken, 2. um ihren kolloiden Zustand aufrechtzuerhalten. CO_2 wurde in Barytwasser aufgefangen.

3.

Hydratisiertes Na-Kaseinat, mit 0,9 proz. NaCl-Lösung verdünnt, gibt CO_2 ab, wenn man Sauerstoff hindurch oder darüber leitet, nicht aber, wenn man es in gleicher Weise mit Stickstoff behandelt.

4,16 g Kasein behandelt man mit 5 ccm Wasser und 3,33 ccm n NaOH und läßt eine Stunde stehen. Die entstandene Gallerte verdünnt man mit 0,9% NaCl-Lösung auf ein Gesamtvolumen von 41 ccm und teilt es in zwei Teile. Wie die folgende Tabelle zeigt, bildet diese zähflüssige Masse bei 37° C in 24 Stunden mehr CO_2, wenn man sie mit Sauerstoff behandelt, als wenn man unter gleichen Bedingungen Stickstoff einwirken läßt.

Ertrag von CO_2 aus gleichen Gelen von Natriumkaseinat, verdünnt mit 0,9% NaCl-Lösung

mit O	mit N
,0195	,0013
,0048	,0009
,0153	,0007
,0047	,0008
,0022	,0005
,055	,0092
,047	,0028
,0224	,0028
,0178	,0044
,0316	,0028
,0196	,0048
,0288	,0040

Aus der Hälfte der oben verwendeten Natriumkaseinatmenge im selben Volumen Verdünnungsflüssigkeit:

,0261	,0033

Das Na-Kaseinatgel entwickelt also bei der Behandlung mit Sauerstoff die 5—10-fache Menge CO_2, die es bei gleicher Behandlung mit Stickstoff entwickelt.

Milchalbuminate sind nicht ganz ohne autoxydative Wirksamkeit, stehen aber weit hinter den beschriebenen Kaseinaten zurück.

Wir erhielten die folgenden Werte mit Na-Albuminat (hergestellt durch Behandlung von 2 g Milchalbumin mit 9 ccm Wasser und 6,4 ccm n NaOH nach ein- oder zweistündigem Stehen, aufgefüllt mit 0,9% NaCl-Lösung auf 41 ccm)

mit O	mit N
0,0024	0,000
0,001	0,000

Die Zugabe von Kasein (0,3 g in 5 ccm Wasser, was dem Verhältnis in der Milch entspricht) zu diesen Albuminaten ergab mehr CO_2 (weil etwas Na-Kaseinat gebildet wurde?)

O	N
0,0179	0,0022

Läßt man die oben beschriebene Gallerte im Eisschrank altern, so waren die Werte für CO_2 bei der Behandlung

	mit O	mit N
4 Stdn. alt:	0,0093	0,001
1 Tag alt:	0,0074	0,001
2 Tage alt:	0,0044	0,0003
3 Tage alt:	0,0066	0,0008

Diese Versuchsreihe beweist wieder, daß Verunreinigungen mit Mikroorganismen nicht die Ursache der Oxydation sein können. Das System erleidet von selbst eine Abschwächung.

Die Ergebnisse zeigen nachdrücklich, wie wichtig es ist, daß für die Oxydation das Protein 1. möglichst weit ausgebreitet seiner Atmosphäre ausgesetzt wird, daß also 2. die exponierte Oberfläche der kolloiden Masse möglichst groß ist.

4.

Die höheren Werte der Tabelle zeigen, daß die Ausbeute von CO_2, die die Proteinate ergeben, sich den normalen Werten des Grundumsatzes ruhenden Gewebes nähert.

Ein 60 kg schwerer schlafender Mann gibt in einer Stunde 10 g CO_2 ab (Tigerstedts (62) anerkanntermaßen hoch liegender Wert). Wenn man annimmt, daß der Mann zu 80% aus Wasser besteht, so haben 12 kg Protein diese CO_2-Menge abgegeben. Das heißt, je 2 g seines Proteins geben in 24 Stunden 0,03984 g CO_2 ab.

Die dem Sauerstoff ausgesetzte Oberfläche der künstlich hergestellten Proteinat-Systeme kann zwar kaum mit den charakteristischen Eigenschaften des lebenden Warmblütler-Protoplasmas verglichen werden, und doch liegt der höchste der in diesen Versuchen gefundenen Werte bei 0,02 g für die gleiche Gewichtsmenge.

Die folgenden Experimente versuchen noch weitergehend die autoxydative Wirksamkeit der Proteinate mit der der lebenden Zelle zu vergleichen. Sie zeigen, daß der „Grundumsatz" bei niedrigen Temperaturen am geringsten ist, daß er dann bis zu einem Optimum steigt und bei zu hohen Temperaturen wieder absinkt. Erhitzen eines vorher aktiven Na-Kaseinats auf mehr als 70° C (besonders wenn es in Wasser geschieht) nimmt ihm jede Fähigkeit zur CO_2-Produktion, gleichgültig, ob nun Sauerstoff oder Stickstoff darüber geleitet wird. Bei niedrigeren Temperaturen geben zwei gleiche Proteinate bei Überleitung von Sauerstoff CO_2 in folgenden Mengen ab:

37° C	30° C
0,0266	0,0038
0,0126	0,0065

Die Werte stehen im Einklang mit Eugene F. Dubois' Beobachtungen, daß der Grundumsatz bei Fieber erhöht ist und Temple Fays Mitteilung, daß er praktisch auf Null absinkt, wenn man Warmblütler auf 27° C abkühlt.

Solche Temperaturabhängigkeiten werden gewöhnlich als Beweis dafür angeführt, daß eine „fermentative" Reaktion abläuft. Temperaturerhöhung beschleunigt Fermentreaktion bis zu einem Optimum (bei ungefähr 45° C). Höhere Temperaturen verlangsamen die Reaktion wieder. Bei 65° C (der Temperatur des Pasteurisierens) kommen alle „biologischen" Fermentreaktionen (gewöhnlich) zum Stillstand.

Diese „Geschwindigkeitskurve" läßt sich gut mit G. Tammanns (63) Worten ausdrücken als die Wirkung von zwei Faktoren 1. der Beschleunigung der Reaktion mit steigender Temperatur, wie sie bei allen

chemischen Reaktionen bekannt ist, 2. minus der Hitzeschädigung des Ferments, die bis zur Zerstörung des Ferments gehen kann. (Es handelt sich also um eine monomolekulare Reaktion und zwar deutlich um die Hydrolyse des Ferments.)

Die Tabellen zeigen, daß die CO_2Ausbeute aus offensichtlich gleichen Proteinatpartien nicht immer gleich ist. Das rührt von Unterschieden des kolloiden Charakters her. Die Wirkung von Alkali und Säure, z. B. schon die Veränderung des p_H-Wertes, bedeutet etwas ganz anderes, je nachdem, ob in dem System freies Wasser enthalten ist, oder ob das Wasser als Hydratwasser gebunden ist (64). Ähnliche Unterschiede bedingt die Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasser, beispielsweise bei der Seifenherstellung aus Alkali und Fettsäure. Demnach verhalten sich die Proteinate ganz verschieden, je nachdem, ob sie 1. fein oder grob im Dispersionsmittel verteilt sind, und 2. je nachdem, ob das Lösungsmittel reines Wasser ist oder eine „physiologische" Kochsalzlösung usw.

Was in der Chemie enzymatischer Reaktionen als Wirkung „äußerer" Bedingungen betrachtet wird (Art der Extraktion, der Verdünnung, des p_H-Wertes, der Temperatur usw.), betrifft gerade diese Punkte. In diesem Zusammenhang sei nochmals an die Wirkung erinnert, die ein Zusatz von Säure zu einem Alkali-Proteinat oder von Base zu einem Säure-Protein bewirkt. In einem verdünnten System (wie es gewöhnlich vorliegt) wirft die Säure oder die Base ihr chemisches Gegenteil heraus. Aber in einem konzentrierten System, einem Hydrat, werden die Säure und die Base am Eiweißmolekül gebunden (65).

Wir meinen, daß die natürlichen Enzymextrakte den hier beschriebenen Proteinaten ähnlich sind. Sie sind mehrbasische, mehrsäurige Proteinate in einem Dispersionsmittel grober oder feiner verteilt. Sie sind am aktivsten in „physiologischer" Kochsalzlösung, die ihre Hydrolyse unterdrückt. Sie werden „vergiftet" durch verschiedene Einwirkungen, die entweder 1. ihren physikalischen oder 2. ihren chemischen Zustand verändern. Die Wirkung der Schwermetalle oder des Formaldehyds mögen als Beispiel dienen.

Die oxydative Wirksamkeit der Enzyme entfaltet sich, wie allgemein behauptet wird, nur in „alkalischer" Lösung. Die hier beschriebenen Na-Kaseinat-Hydrate hören auf, CO_2 zu produzieren, sobald ihr p_H-Wert etwas unter 7 sinkt. Dem konzentrierten gelatinösen Na-Kaseinat kann jedoch Säure zugefügt werden, ohne daß sich damit der p_H-Wert ändert. Drei Natrium-Kasein-Chloride wurden bereitet, indem einem Na-Kaseinat-Hydrat so viel Salzsäure zugesetzt wurde, wie einer 25 proz., einer 50 proz. und einer 75 proz. Neutralisation des im Na-Kaseinat enthaltenen Alkali entsprach. Beim Überleiten von Stickstoff über diese mit Salzwasser verdünnten Präparate erfolgte keine CO_2-Abgabe. Wurde Sauerstoff darüber geleitet, so nahm die CO_2-Produktion ab, proportional der Zunahme der Säuremenge, die an das Protein-Molekül gebunden war.

	g CO_2
reines Na-Kaseinat:	0,0195 (0,000132 mit N)
Na-Kaseinat + 25% HCl:	0,0144
Na-Kaseinat + 50% HCl:	0,0087
Na-Kaseinat + 75% HCl:	0,0001

Die beobachteten Tatsachen scheinen nicht nur der Abnahme der „Alkalität" zugeschrieben werden zu müssen; denn als wir der bis zu 75% neutralisierten Mischung wieder soviel NaOH zugaben, daß das Ganze nur einer 25 proz. Neutralisation entsprach, wurde die CO_2-Abgabe nicht wieder erhöht.

5.

Als wir die Annahme, Grundumsatz und Autoxydation der Proteinate stünden in einem biologischen Zusammenhang, weiter verfolgten, prüften wir auch die Wirkung einiger anderer „äußerer" Bedingungen. Nahrungsaufnahme steigert den Grundumsatz. Ebenso steigert der Zusatz von Zucker die Autoxydation des Proteinats. Wenn den früher beschriebenen Standard-Na-Kaseinaten 0,1 g Dextrose zugesetzt wird, wächst die CO_2-Ausbeute. (In diesen und den folgenden Versuchen, in denen nur ein einziges Gas verwendet wurde, wurde es durch die Reaktionsgemische geleitet.)

ohne Dextrose	mit Dextrose
0,0096	0,0126
0,0091	0,0129

Kontrollen mit wässerigen Dextrose-Lösungen mit verschiedenen Mengen NaOH mit oder ohne Sauerstoff zeigten kaum erkennbare CO_2-Bildung. Wir haben hier eine Parallele zu den Verhältnissen im Organismus, wo auch die Aufnahme von Kohlehydratnahrung den Grundumsatz steigert.

Zwei der besten Grundumsatzsteigerer sind Thyroxin und Methylpurine. Alkalipro-

teinaten zugesetzt verändern sie die CO_2-Abgabe wie folgt:

ohne Thyroxin	mit Thyroxin
0,001	0,011
0,005	0,009
0,027	0,044
ohne Koffein	**mit Koffein**
0,0067	0,0132
0,0059	0,0132

Max Verworn definierte die Narkose als eine Zellerstickung. Die Wirkung von Chloroform auf unsere Kaseinate zeigen diese Zahlen:

ohne Chloroform	mit Chloroform	
0,0067	0,00041	1 cm³ auf den Boden d. Kolben sink. lass.
0,0061	0,00061	
0,0132	0,0077	+ 0,05 cm³
0,0158	0,0031	

ohne Morphium	mit Morphium	
,0026	,0015	,01 g Morphin HCl
,0143	,0079	,01 g Morphin(base)
,0079	,0043	

ohne Urethan	mit Urethan	
,0014	,0007	,01 g

Die Wirkung von drei „Protoplasmagiften" ist im folgenden gezeigt:

ohne KCN	mit KCN	
,0037	,0006	,01 g
,0064	,0001	

Vorher eine Stunde lang H_2S ausgesetzt, ergab das folgende:

ohne H_2S	mit H_2S
,0196	,0023
,0137	,0029

In ähnlicher Weise Kohlenmonoxyd ausgesetzt, ergab:

ohne CO	mit CO
,0164	,0097
,0155	,0135

Also: Hydratisiertes Na-Kaseinat in „physiologischer" Kochsalzlösung (zur Unterdrückung der Hydrolyse) bildet CO_2, wenn Sauerstoff darüber oder hindurch geleitet wird. Behandelt man es mit Stickstoff, so erfolgt keine CO_2-Bildung. Die produzierten CO_2-Mengen nähern sich denen, die auch von ruhenden lebenden Geweben abgegeben werden. Temperaturveränderungen und andere äußere Einwirkungen ändern die CO_2-Menge in einem Maße, wie wir es auch vom Studium der natürlichen „oxydativen Fermente" in vivo und in vitro kennen. Die CO_2-Menge nimmt zu, wenn Thyroxin, Koffein oder Zucker zugegeben werden, und sie nimmt ab, wenn Narkotika, Zyankali, Schwefelwasserstoff oder Kohlenmonoxyd zugegeben werden.

XI. Zusammenfassung

Die hier mitgeteilten Ausführungen sind die Fortsetzung unserer Bemühungen, möglichst genau die Beziehungen der fünf Grundstoffe der lebenden Substanz kennen zu lernen. Dieses biologische Problem wird einfacher, wenn man sich vergegenwärtigt, daß Kohlehydrate und Fette der lebenden Substanz entzogen werden können, ohne sie dadurch zu töten, nicht aber Eiweiß, Salze und Wasser. Welche physiologischen Beziehungen bestehen nun zwischen diesen drei Stoffen? Für sich allein in Wasser dispergiert, bilden sie kein (gelatinöses) System, das überhaupt der lebenden Substanz ähnlich ist.

Reines Eiweiß nimmt wenig Wasser auf, aber es bindet ungeheure Wassermengen, wenn es mit Alkali oder mit Säure behandelt wird. Das vermehrte Wasserbindevermögen beruht auf der Tatsache, daß Basen-Proteinate oder Säure-Proteine gebildet werden, die beide ein großes Hydratationsvermögen haben. Keine dieser beiden Verbindungen kann aber schon mit der lebenden Substanz verglichen werden; denn diese enthält sowohl Säuren wie Alkali. Unter den im Laboratorium üblichen Bedingungen bindet eine Säure, wenn sie einem Alkali-Proteinat zugesetzt wird, das darin enthaltene Alkali. Damit wird das Protein desolvatisiert und ausgefällt. Entsprechendes geschieht, wenn Alkali einem Säure-Protein zugegeben wird. Oben wurde beschrieben, wie es gelingt, an ein Proteinmolekül Säure und Alkali zu binden. Dazu müssen physiologische Bedingungen eingehalten werden, d. h. das System muß wasserfrei gehalten werden, frei von „freiem" Wasser (praktisch heißt das: man darf nicht über die Wasserbindefähigkeit seiner Kolloide hinausgehen, die ca. 80% beträgt). Das Trocknen und Veraschen dieser Dreifachverbindungen ergibt Protein, Wasser und „Asche" in den gleichen Verhältnissen, die wir als charakteristisch kennen für die weichen tierischen Gewebe einschließlich Blut und Lymphflüssigkeit. Das Verhalten dieser Dreifachverbindungen gegenüber Wasser, Salzen, Säuren und Alkalien findet qualitativ und quantitativ eine Parallele zu der Fähigkeit lebender Zellen, sich den Veränderungen der Umgebung anzupassen.

Weiter wurden die Eigenschaften des Protoplasmas als Lösungsmittel erörtert. Ein Hydrat unterscheidet sich weitgehend von einem gleichen Wasservolumen, mit dem doch das Protoplasma häufig verglichen wird. Es wurde gefunden, daß Hydrate von der Zusammensetzung (Base-Protein-Säure) ebenso wie andere Hydrate, z. B. konzentrierte Schwefelsäure oder konzentrierte Essigsäure, gute Lösungsmittel sind für Stoffe, die in Wasser wenig löslich oder unlöslich sind wie Ester, Fette, verschiedene Kohlenwasserstoffe und „Narkotika".

Also kann ihre Löslichkeit im Protoplasma erklärt werden, ohne daß man es nötig hat, die Mitwirkung von Lipoiden im Protoplasma — sei es dispergiert oder als Membranen — anzunehmen.

Besonders dient die Kenntnis der echten Löslichkeit von Fetten und fettähnlichen Stoffen in Hydraten dem besseren Verständnis der Art der Fettaufnahme durch das Protoplasma. Sie klärt 1. den Mechanismus der Fettaufnahme durch lebende Zellen und Gewebe (z. B. durch die Schleimhaut

des Verdauungskanals), 2. klärt sie, warum Galle optisch leer ist, selbst wenn sie viel Cholesterin enthält.

Die Feststellung, daß Protoplasma ein Hydrat ist, ein System also, dessen Wasser nicht frei ist, sondern restlos in gebundener Form, als Hydratwasser, vorkommt, steht im Zusammenhang mit dem Chemismus der „Fermentreaktionen". Die gleichen Reaktionspartner (in gleichen Mengen) setzen sich anders um, je nachdem, ob die Reaktion in einem nicht-wäßrigen, wasserfreien Medium abläuft oder in wäßriger Lösung. Den lebenden Geweben als Reaktionsmilieu wohnt eine dehydrolysierende Tendenz inne im Gegensatz zu der hydrolysierenden, die wir beobachten, wenn wir die gleiche „Ferment"reaktion im Reagensglas oder auch im Lumen des Darmes ablaufen lassen. Es wurde gezeigt, wie der Ersatz des wäßrigen Reaktionsmilieus durch ein wasserfreies die hydrolytische Spaltung verhindert und zur Synthese aus den Spaltstücken führt.

Die zuletzt genannte Tatsache hat Bezug auf die chemische Definition eines Fermentes. Zum überwiegenden Anteil bestehen die Fermente aus Proteinen.

Alte Fibrin- und Kaseinpräparate, an sich inaktiv, zersetzen H_2O_2, wenn sie in hydratisierte Alkali-Proteinate übergeführt werden. Qualitativ und quantitativ verhalten sich diese Proteinate wie gleiche Mengen von „Katalase", und sie reagieren auf Veränderungen der Umgebung wie ein Ferment (p_H, Temperatur, „Fermentgifte" usw.). In ähnlicher Weise verhalten sich Proteinat-Hydrate auch wie natürliche Oxydasen. (Sie katalysieren den Farbumschlag einer Indikatorlösung aus salzsaurer alphanaphthol-paraphenylendiaminlösung, ebenso wie die natürlichen Oxydasen), und die Veränderungen der Versuchsbedingungen wirken sich bei beiden in der gleichen Weise aus.

Zum Schluß wurde Protoplasma als autoxydatives System behandelt. Es wurde mit einem „trocknenden" Öl verglichen, das als geschlossene Flüssigkeit in der Flasche unter Luftabschluß flüssig bleibt, aber, als Film ausgestrichen, Luftsauerstoff aufnimmt und ein festes Harz ergibt. Bei dieser Umwandlung erfolgt zuerst Aufnahme von Sauerstoff, dann Abgabe von CO_2, ganz wie bei einer Zelle oder einem Gewebe bei der „Atmung". Protein-Hydrate wurden untersucht auf ihre Fähigkeit, CO_2 zu produzieren. Tatsächlich geben sie bei der Behandlung mit Sauerstoff 5—10 mal mehr CO_2 ab als bei der gleichen Behandlung mit Stickstoff. Veränderung der äußeren Versuchsbedingungen und die Zugabe verschiedener Stoffe wirkten sich auf das Verhalten der Protein-Hydrate ebenso aus wie auf den Grundumsatz der Tiere.

Schrifttum:

1) Fischer, M. H., Das Ödem (Dresden und Leipzig 1910); Kolloidchemie der Wasserbindung, deutsch von K. Popp (Dresden und Leipzig 1927).

2) Fischer, M. H., Seifen und Eiweißstoffe, deutsch von J. Matula (Dresden u. Leipzig 1922); Die lyophilen Kolloide, deutsch von R. Walter (Dresden u. Leipzig 1935).

3) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **20,** 683 (1935).

4) Vierordt, H., Daten und Tabellen, 3. Aufl., 377 (Jena 1906).

5) Fischer, M. H., Seifen und Eiweißstoffe, 13 (Dresden und Leipzig 1922).

6) s. 4).

7) Lincoln, A. T. und J. H. Walton, Quantitative Chemical Analysis (New York 1914).

8) Vierordt, H., Daten und Tabellen, 3. Aufl., 200 (Jena 1906).

9) Vierordt, H., Daten und Tabellen, 3. Aufl., 426 (Jena 1906).

10) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **27,** 811 (1939).

11) Fischer, M. H., Kolloid-Chemie der Wasserbindung, **1,** 18—85 (Dresden und Leipzig 1927).

12) Fischer, M. H., Seifen und Eiweißstoffe, 45 (Dresden und Leipzig 1922).

13) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **26,** 51 (1938).

14) s. S. 6.

15) Findlay, A. und H. J. M. Creighton, Biochem. J. **5,** 294 (1911).

16) Findlay, A. und H. J. M. Creighton, J. Chem. Soc. Tr. **97,** 536 (1910).

17) Fischer, M. H. und M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide, 82—112 (Dresden und Leipzig 1935).

18) Zahlenangaben in: M. H. Fischer und W. J. Suer, Arch. Path. **20,** 688 (1935).

19) s. 13).

20) Meyer, H. H., Arch. exper. Path. Pharmakol. **42,** 109 (1899); **46,** 338 (1901).

21) Overton, E., Z. phys. Chem. **22,** 189 (1897); Arch. ges. Physiol. **92,** 261 (1902). Hier auch Hinweise auf seine früheren Arbeiten.

22) Presnell, A. K., Persönliche Mitteilung 1934; s. M. H. Fischer und M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide, 218 (Dresden u. Leipzig 1935).

23) Presnell, A. K., On the conditions for synthesis. (Diss. Cincinnati 1936).

24) Ostwald, Wi., Über Katalyse. (Leipzig 1902).

25) Euler, H., General Chemistry of the Enzymes, tranlated by T. H. Pope, 116 (New York 1912).

26) Fodor, A., Fermentforschung **4,** 191 und 209 (1920).

27) Kehoe, R. A., Fischer's Seifen und Eiweißstoffe, 167 (Dresden und Leipzig 1922).

28) Die Geschichte der Katalyse ist am besten dargestellt in Wi. Ostwalds Nobel-Vortrag, auf den schon verwiesen wurde. (s. 24).

29) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **27,** 815 (1939).

30) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **27,** 811 (1939).

31) Fischer, M. H., Kolloid-Z. **89,** 13 (1939).

32) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **20,** 683 (1935).

33) Burge, W. E., Amer. J. Physiol. **41,** 153 (1916).

34) Fischer, M. H., Seifen und Eiweißstoffe, 15 (Dresden und Leipzig 1922).

35) Fischer M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **27,** 824 (1939).

36) s. S. 13.

37) Euler, H., Beitr. chem. Phys. Path. **7,** 1 (1905); G. Senter, Z. physiol. Chem. **44,** 257 (1903).

38) Faitelowitz, A., Zur Kenntnis der Milchkatalase. (Diss. Heidelberg 1904).
Favre, W., Biochem. Z. **33,** 32 (1911).

39) Euler, H., Ark. f. Kemi **2,** 222 (1907);

40) Fodor, A., Das Fermentproblem, 172 (Dresden und Leipzig 1922).

41) Waentig und Gierisch, Fermentforschg. **1,** 165 (1916).

42) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **38,** 28 (1944).

43) Sumner, J. B. J. Biol. Chem. **69,** 435 (1926); J. H. Northrup, J. Gen. Physiol. **13,** 739 (1930).
44) s. S. 12.
45) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Cincinnati J. Med. **26,** 13 (1945).
46) Kaufmann, E., Lehrbuch der speziellen pathol. Anatomie, 2. Aufl., 523 (Berlin 1901).
47) Naunyn, B., Die Gallensteine, ihre Entstehung und ihr Bau (Jena 1921).
48) Die Analysen verschiedener Bearbeiter sind zusammengetragen in Sobotka, Physiologische Chemie der Galle, 19 (Baltimore 1937).
49) Moore, B., E. A. Schäfers Handbook of Physiology **1,** 370 (Edinburgh and London 1898).
50) Fischer, M. H. und M. O. Hooker, Kolloid-Z. **18,** 129 und 242 (1916).
51) Fischer, M. H. und M. O. Hooker L. c. 62.
52) Weiser, H. B., Arch. Path. **17,** 1 (1934).
53) Fischer M. H. und W. J. Suer, Arch. Path. **26,** 51 (1938).
54) Kramer, S. P., J. exper. Med. **9,** 319 (1907).
55) Rosenow, E. C., J. Amer. Med. Ass. **63,** 1835 (1914); J. Inf. Dis. **19,** 527 (1916).
56) Rosenow, J. Inf. Dis. **19,** 541 (1916).
57) Rosenow, persönliche Mitteilung (drei Briefe v. 7. 10., 26. 10. und 18. 11. 1940).
58) Rosenow, persönlich mitgeteilt am 7. 10. 1940.
59) Phemister, D. B. und H. G. Aronson, Amer. J. Path. **17,** 673 (1941).
60) Fischer, M. H. und W. J. Suer, Cincinnati J. Med. **25,** 404 (1944).
61) s. S. 12, 17, 19, 22.
62) Tigerstedt, R., Skand. Arch. Physiol. **23,** 392 (1910).
63) Tammann, G., Z. physikal. Chem. **18,** 426 (1895).
64) s. S. 6ff.
65) s. S. 2.

Aus der Medizinischen Klinik der Universität Marburg (Direktor: Prof. Dr. H. E. Bock)

Die elektronenoptische Darstellung von Zellmembranen der Sojabohne

Von G. Wicke (Berlin-Wannsee)

Mit 12 Abbildungen)*

(Eingegangen am 25. August 1950)

Nachdem durch eingehende polarisationsoptische und röntgenographische Studien besonders von Frey-Wyssling der submikroskopische Feinbau der pflanzlichen Zellwände weitgehend erforscht war, ergab sich für die Übermikroskopie die Aufgabe, den indirekt erschlossenen Feinbau zellulosischer Wände direkt sichtbar zu machen. Die meisten der deshalb bisher angestellten Untersuchungen beziehen sich auf feingemahlene oder hydrolytische Spaltprodukte der Zellen. Als erste untersuchten H. Ruska und M. Kretschmer eine Zellulose, die mit HCl und Cuoxam abgebaut war. Dabei fanden sie elektronenoptisch Fäden von mehreren 10000 Å Länge und ca. 50 Å Breite, die mit Wahrscheinlichkeit als Mizelle angesprochen werden konnten. Ebenso beobachtete D. Beischer an Keilschnitten einer alkalisch aufgeschlossenen Pflanzenfaser fädige Gebilde von 50—100 Å Breite. W. Wergin ermittelte den Durchmesser der „wahren Grundfibrillen" von Zellstoff-Präparaten, die in der Schwingmühle gemahlen waren, mit 150 Å. Ebenfalls schwinggemahlene (Ramie-) Fasern untersuchte J. Gundermann. Er fand Fibrillenbündel von 1000 Å Durchmesser, die sich aus Grundfibrillen von 80—100 Å aufbauen sollen.

An ganzen Zellwänden experimentierte Frey-Wyssling, und zwar machte er zusammen mit Mühlethaler und Wyckoff Oberflächenabdrücke vom Wurzelmeristen des Maiskeimlings sowie von Flachs- und Baumwollfasern, die mit Metall bedampft wurden. Die Abbildungen zeigen ein Geflecht von Mikrofibrillen, deren Durchmesser konstant um 250—300 Å lag.

Wir haben nun mit freundlicher Unterstützung der Farbwerke Hoechst 142 elektronenoptische Aufnahmen von Sojazellmembranen hergestellt, ohne daß eine eingreifende physikalische oder chemische Behandlung vorausgegangen wäre. Durch eine sorgfältige Präparationstechnik gelang es uns trotzdem, genügend dünne Zellmembranen auf die Objektblende zu bringen, die leicht und ohne erkennbare Schädigung durchstrahlt und bis zu einer Vergrößerung von 33000:1 abgebildet werden konnten.

Unvermeidlich war natürlich das etwa zweistündige Kochen der vorher eingeweichten Bohnen in Wasser, dem eine kleine Menge Na_2CO_3 zugesetzt war. Danach wurden die Zellen durch sanften Fingerdruck isoliert, wobei ein Teil der Zellen zerquetscht wurde. Durch häufiges Waschen der Zellsuspension wurden störende Eiweiß- und Fettstoffe entfernt. Bei der elektronenoptischen Untersuchung wurden nur jene Stellen verwertet, an denen die Zellmembran einfach lag und frei von Eiweiß und Fett zu sein schien. Da wir von ernährungsphysiologischen Fragestellungen ausgingen, untersuchten wir vergleichsweise solche Zellen, die den menschlichen Verdauungstrakt in-

*) Die elektronen-optischen Aufnahmen wurden mit dem Siemens-Übermikroskop der Farbwerke Hoechst hergestellt.

nerhalb von etwa 24 Stunden durchlaufen hatten. Blendenfolien wurden nicht verwendet, um Verwechslungen mit Membranen von Kollodiumfolien von vornherein auszuschließen.

Die Abb. 1, 2 u. 9 zeigen die natürlich vorkommenden, schonend isolierten Zellmembranen. Zu unserem eigenen Erstaunen fanden wir auch bei einer elektronenoptischen Vergrößerung von 33000:1 in ungeschädigten Präparaten oft eine völlige Homogenität der Membranen. Auch jene Membranen, die zwischen den Rändern der Objektblende so straff ausgespannt waren, daß beim Einreißen während der Untersuchung die Fragmente weit auseinanderwichen, erschienen bei schonender Technik der Untersuchung ganz gleichmäßig. Bemerkenswert war uns dabei weiterhin, daß die Membranränder an den Stellen solcher Einrisse glatt waren und nie eine Faserstruktur erkennen ließen (Abb. 1—3).

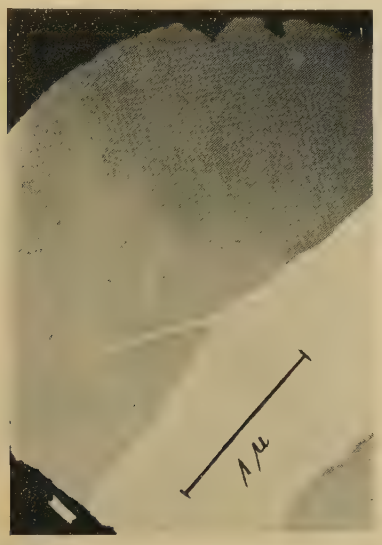


Abb. 1 Zellmembran der Sojabohne, unverdaut, eingerissen
Elektr. Opt. Ges. Vergr. 29600 : 1, Platten-Nr. 939 A/49

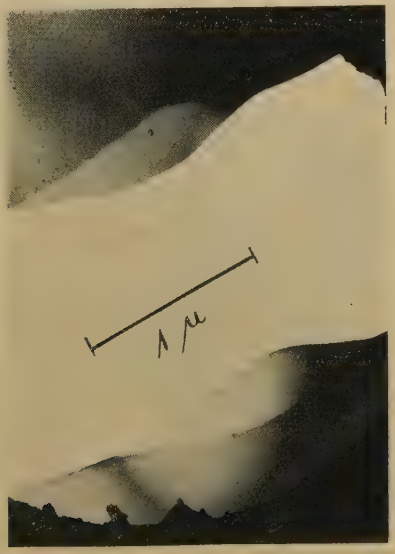


Abb. 2 Zellmembran der Sojabohne an den eingerissenen Rändern einfach liegend, unverdaut
Elektr. Opt. Ges. Vergr. 29600 : 1, Platten-Nr. 941 A/49

Abb. 3 Zellmembran der Sojabohne nach Magen-Darmpassage des Menschen
Elektr. Opt. Ges. Vergr. 29600 : 1, Platten-Nr. 994 A 49

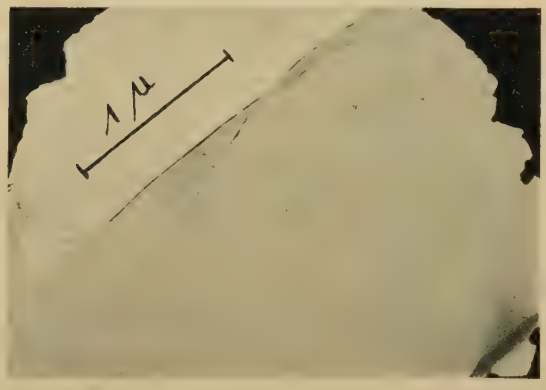


Abb. 4 Verdaute Sojabohnenzellmembran, eingerissen und am Rande umgeschlagen
Elektr. Opt. Ges. Vergr. 29600 : 1, Platten-Nr. 996 A/49

Auch die Membranen, die den menschlichen Verdauungstrakt passiert hatten, zeigten bei 30000facher Vergrößerung eine völlige Homogenität (Abb. 3 u. 4).

Um die Schrumpfung der intermolekularen Räume im Hochvakuum zu vermeiden, versuchten wir Silber in die Membranen einzulagern. Über die Ergebnisse dieser Versuche wird an anderer Stelle ausführlicher

berichtet. Hier sei nur soviel gesagt, daß es uns nicht möglich war, mit Sicherheit zu entscheiden, ob die Ag-Kristalle ein- oder aufgelagert waren. Außerdem rechneten wir mit Staudinger mit einer erheblichen Deformierung der intermolekularen Räume durch den beim Wachstum der Kristalle entstehenden Expansionsdruck, der die beweglichen und biegsamen Zellulosemoleküle sicherlich verdrängen kann.

Erwähnenswert erscheinen uns noch einige Bilder, die zeigen, wie leicht eine Faserstruktur angenommen werden kann, die realiter gar nicht besteht. So zeigt Abb. 5 ein weidenkorbartiges „Geflecht" von „Fibrillen", deren Durchmesser ca. 50 Å beträgt. Wir glaubten zunächst die von uns erwarteten Strukturen vor uns zu haben, bis wir in einer optisch nachvergrößerten anderen Aufnahme (Abb. 6) der gleichen Präparatstelle wieder ein „Fibrillengeflecht" fanden, dessen Faserrichtung aber quer zu der der Abb. 5 verlief. Daß es sich bei diesen beiden Abb. nur um schattengebende Punkte handeln kann, die durch eine unscharfe Einstellung zu annähernd parallel verlaufenden Strichen verzerrt werden, ist klar. Ähnliche Bilder

Abb. 6 Gleiche Präparatstelle wie Abb. 5. Durch andere Einstellung werden hier waagerecht ziehende Strukturen der Membran vorgetäuscht – Elektr. Opt. Vergr. 12700 : 1, Nachvergr. 4,33 : 1, Gesamtvergr. 50000 : 1. Platten-Nr. 790 A 49

Abb. 5 Zellmembran der Sojabohne, unverdaut. Senkrecht ziehendes „Geflecht" als „Kunstprodukt" (Die intensiven Kugelschatten rühren von einer Silberimprägnation her)
Elektr. Opt. Ges. Vergr. 33000 : 1, Nachvergr. 1,67 : 1, Gesamtvergr. 55000 : 1, Platten-Nr. 793 A/49

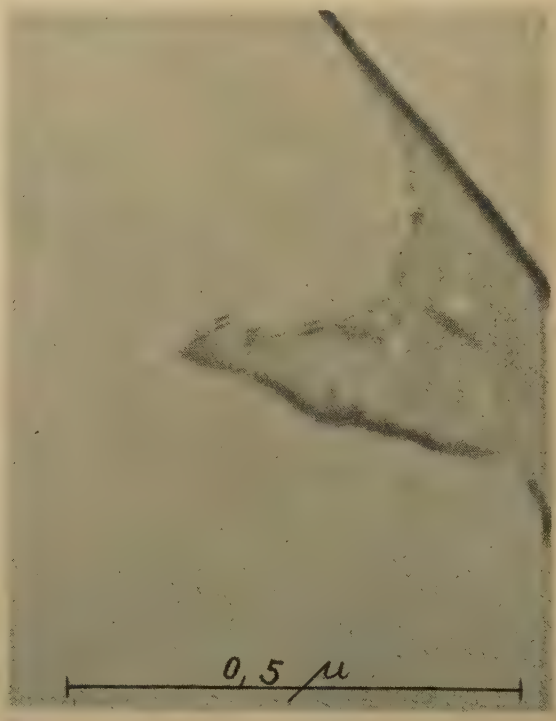


Abb. 7 Umschlagfalte einer verdauten Membran. „Kunstprodukte" besonders am Rande des umgeschlagenen Zipfels. Ausschnitt aus Abb. 4
Nachvergr. 4,33 : 1, Gesamtvergr. 128000 : 1

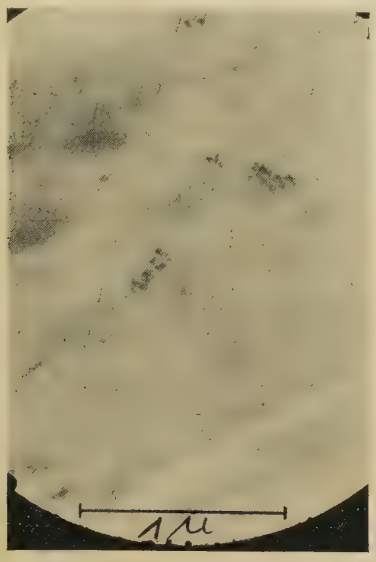


Abb. 8 Silberimprägnierte, unverdaute Sojabohnenzellmembran
Strukturierung der Silbereinlagerungen als Abbildungsfehler
Elektr. Opt. Ges. Vergr. 32000 : 1, Platten-Nr. 796 A/49
Verlauf einer Elektronenstrahlschädigung an einer unverdauten Sojabohnenzellmembran

zeigen Abb. 7 u. 8, aus denen bei genauerer Betrachtung hervorgeht, daß die fast parallel angeordneten „Strukturen" optische Kunstprodukte sind.

Daß wir bei unseren Untersuchungen auch zahlreiche, durch den Elektronenbeschuß verursachte Kunstprodukte gesehen haben, ist selbstverständlich. Eine besonders lückenlose Reihe solcher Bestrahlungsschädigungen sei hier noch einmal mitgeteilt, da die ersten Stadien einer solchen Schädigung leicht als Strukturen mißdeutet werden könnten. Das erste Bild unserer Serie erbringt aber den Beweis, daß im Anfang eine völlige Homogenität bestanden hat (Abb. 9—12).

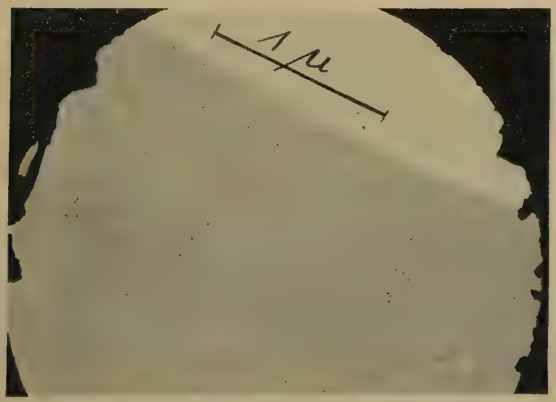


Abb. 9 Zu Beginn der Untersuchung besteht völlige Homogenität

Abb. 10 Der Beginn der Schädigung ist an der zarten, ziemlich regelmäßigen Felderung erkennbar

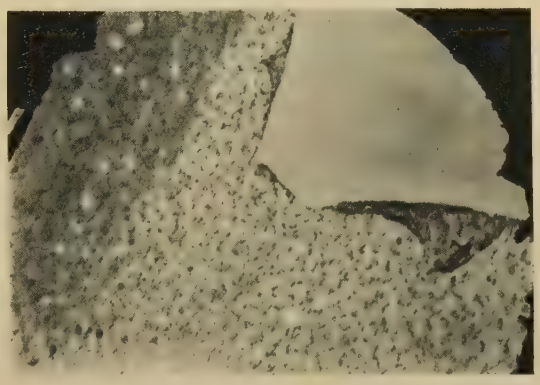


Abb. 11 Fortschreitende Schädigung mit intensiver Fleckenbildung und Einreißen der Membran

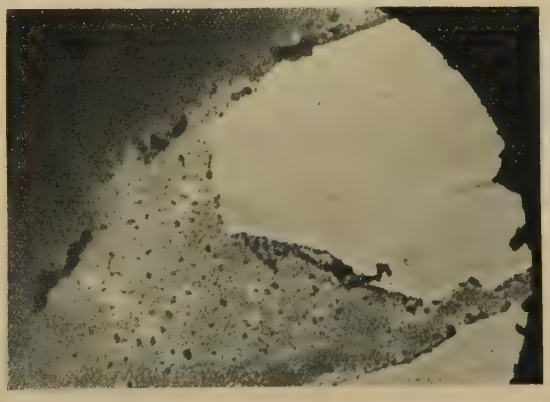


Abb. 12 Weitgehende Auflösung der Membran
Elektr. Opt. Ges. Vergr. der Abb. 9–12: 29600 : 1
Platten-Nr. 933, 936, 937 und 938

Wir sind überhaupt der Überzeugung, daß im Zweifelsfalle eine homogene Abbildung der Wirklichkeit am nächsten kommt: Durch Schädigungen, gleich welcher Art sie sein mögen, kann nie die Homogenität einer Membran erreicht werden, es sei denn unter

deren völliger Auflösung. Dagegen sind die Möglichkeiten der Vortäuschung von Strukturen im Elektronen-Mikroskop, wie das H. Mahl und viele andere Untersucher gezeigt haben, außerordentlich groß.

Wir glauben also, daß die Homogenität der von uns untersuchten isolierten unverdauten und verdauten getrockneten Zellmembranen der Sojabohne ein zuverlässiger Befund ist, der an 37 von 142 Aufnahmen bestätigt werden konnte.

Diese Homogenität scheint in einem gewissen Gegensatz zu den Anschauungen Frey-Wyssligs über den Aufbau der pflanzlichen Zellwände und zu seinen oben angeführten elektronenoptischen Bildern zu stehen, und zwar fällt erstens das Fehlen von intermizellaren Räumen auf, und zweitens hätten bei der angewandten Vergrößerung und Darstellungstechnik die ungefähr 250 Å dicken Mikrofibrillen sichtbar werden müssen.

Das Fehlen von intermizellaren Räumen könnte so erklärbar sein, daß sich die Mizelle im Hochvakuum des Elektronen-Mikroskops beim Entweichen des Wassers so dicht aneinanderlegen, daß die Zwischenräume nicht mehr nachweisbar sind. Die getrockneten Zellen könnten so eine Homogenität erhalten, die sie im Leben nicht zu haben brauchen, weil die lebenden Zellen in ihren intermizellaren Räumen stets Wasser enthalten.

Daß keine Mizelle von 100—150 Å oder Mikrofibrillen von 250 Å Dicke zur Darstellung kamen, ist schwerer zu erklären. Es erscheint von vornherein wenig wahrscheinlich, daß Membranen, die teilweise nur ca. 140 Å dick sind, aus einem Gerüst aufgebaut sein sollten, dessen Bauelemente mit 150 Å oder darüber schon der Membrandicke entsprechen. Es wäre zu überlegen, ob die Bauelemente in der von uns dargestellten Sojabohnenzellmembran nicht wesentlich feiner anzunehmen sind. Natürlich wäre auch daran zu denken, daß die Mizellen bei der Elektronen-Bestrahlung sich sofort chemisch ändern könnten und dadurch vielleicht in sich schrumpften. Wie wir oben schon ausführten, erscheint es uns jedoch nicht sehr wahrscheinlich, daß eine Homogenität als Folge des ersten Grades einer Schädigung entsteht. Unsere Beobachtungen über Elektronenstrahlschädigungen gingen auch, wie die Abb. 9—12 zeigen, in durchaus anderer Richtung. Immerhin wäre eine Schrumpfung der Mizelle trotz erhaltener Homogenität der Membran nicht völlig ausgeschlossen. Wahrscheinlicher ist uns jedoch die Annahme von primär relativ feineren Bauelementen in der Sojabohnenzellmembran, die sich in trockenem Zustande so dicht aneinander legen, daß bei 30000facher Vergrößerung noch der Eindruck der Homogenität entsteht.

Um aber sicher zu sein, daß die Struktur von Sojazellmembranen sich von der des Wurzelmeristems von Mais und von der Primärwand von Faserpflanzen durch besondere Feinheit der Bauelemente unterscheidet, wäre die vergleichende Darstellung isolierter Pflanzenmembranen im Durchstrahlungsbild und im Abdruckverfahren notwendig.

Zusammenfassung

Bei der übermikroskopischen Darstellung von verdauten und unverdauten Sojabohnenzellmembranen wird deren Homogenität bis zu einer elektronenoptischen Vergrößerung von 33000 : 1 festgestellt. Die Gründe für das Fehlen von Mizellarstrukturen werden diskutiert: Am wahrscheinlichsten erscheint die Annahme, daß die Schrumpfung im Hochvakuum für das Fehlen von intermizellaren Spalträumen und eine ausgesprochene Feinheit der kleinsten Bauelemente für das Fehlen erkennbarer Mizellen verantwortlich zu machen ist.

Auf Fehlermöglichkeiten bei der Deutung von elektronenoptischen Bildern wird hingewiesen.

Der Direktion der Farbwerke Höchst sowie Herrn Dr. Kehler und Frl. A. Koch sei an dieser Stelle nochmals für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Herstellung der Aufnahmen gedankt.

Literatur:

Beischer, D., Elektrochem. **46**, 555 (1940).
Frey-Wyssling, A., K. Mühlethaler u. R. W. G. Wyckhoff, Experientia **IV/12**, 475 (1948).
Frey-Wyssling, A. u. K. Mühlethaler, Schweiz. Bauztg. **67**, Nr. 3 (1949).
Gundermann, J., zit. nach W. Wergin.
Mahl, H., Kolloid-Z. **96**, 7 (1941).
Ruska, H., Kolloid-Z. **92**, 276 (1940).
Ruska, H. u. M. Kretschmer, Kolloid-Z. **93**, 163 (1940).
Staudinger, H., Forsch. prakt. Chem. **161**, 219 (1942).
Wergin, W., Kolloid-Z. **98**, 131 (1942).

Aus dem Institut für Anorg. Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Über die Veränderung von Molybdäntrioxyd im Elektronenmikroskop und das Auftreten niederer Molybdänoxyde

Von O. Glemser und G. Lutz

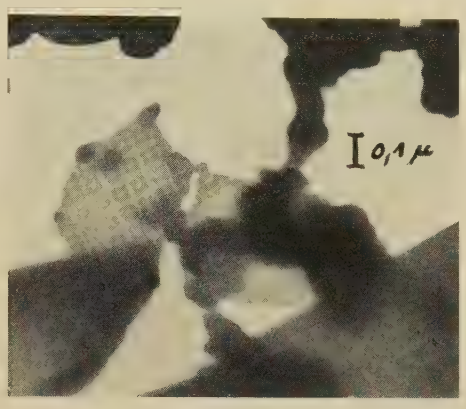
Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 15. September 1950)

Bei der Untersuchung von Präparaten im Elektronenmikroskop hat man den Veränderungen, die während der Bestrahlung erfolgen können, besondere Beachtung zu schenken. So fand z. B. König (1), daß die für Präparierzwecke häufig verwendete Kollodiumfolie bei stärkerer Einwirkung von Elektronen nur noch als Kohlenstoffgerüst (Graphit) vorliegt. Er vermutete deshalb, daß bei stark vergrößerten organischen Objekten u. U. nicht mehr das Bild des ursprünglichen Objekts, sondern sein Kohlenstoffgerüst aufgenommen wird. König (2) gelang es sogar unter geeigneten Bedingungen Kohlenstoff — extrem dicke Graphit- oder Diamantteilchen — im Elektronenmikroskop zu schmelzen. Auf die ionisierende Wirkung der Elektronen allein ist bei gekühlten Präparaten die Reduktion von AgCl zu Ag, Cu_2O zu Cu und MoO_3 zu MoO_2 zurückzuführen (3).

Bei unseren Arbeiten über Molybdänoxyde (4) und Molybdänblau (5) konnten wir mit dem Elektronenmikroskop nachweisen, daß blaue und grüne MoO_3-Sublimate nicht homogen, sondern aus einer kolloiden Dispersion von Mo_8O_{23} in MoO_3 bestehen. Es fielen uns aber bei starker Bestrahlung Veränderungen der Oxyde auf. Wir haben nun Versuche mit verschiedenen, sehr reinen MoO_3-Präparaten gemacht. Zur Anwendung kam die Verdampfung von Molybdändraht (99,9%) in Luft und die Sublimation von MoO_3, das aus Molybdänpulver (99,98%)[1]) durch Oxydation in reinstem Sauerstoffstrom entstanden war.

An einer Versuchsreihe (Abb. 1—5) ist das Wachsen und die Veränderung eines MoO_3-Kristalls zu verfolgen. Die Aufnahmen wurden in kurzen Zeitabständen (einige Sekunden) verfertigt; der große Kristall (links im Bildfeld) wächst anscheinend auf Kosten der kleineren, dicken und mehr rundlichen Kristalle. Bestrahlt man weiter, dann treten Veränderungen auf (Abb. 4), bis schließlich auch die Oberfläche des Kristalls in Form einer Riffelung parallel zur Längskante des

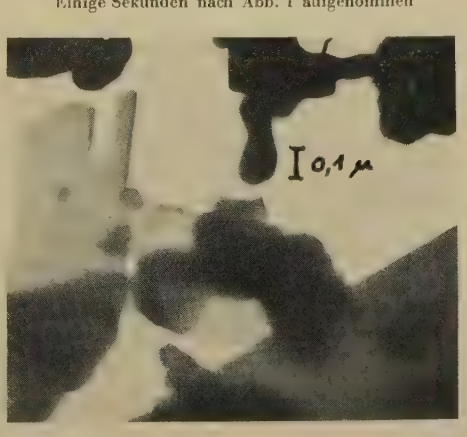


3042/50

Abb. 1 MoO_3; elektronenoptisch 40000 : 1
Aufnahme kurz nach dem Einschleußen in das Elektronenmikroskop

3043/50

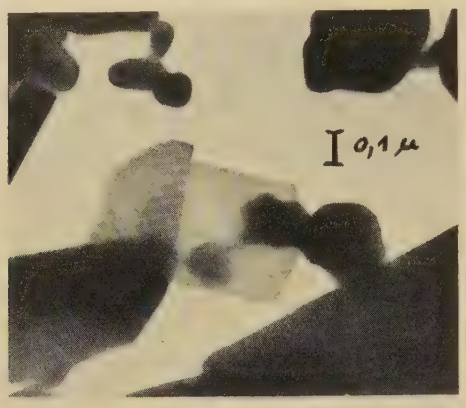
Abb. 2 MoO_3; elektronenoptisch 40000 : 1
Einige Sekunden nach Abb. 1 aufgenommen



3044/50

Abb. 3 MoO_3; elektronenoptisch 40000 : 1
Einige Sekunden nach Abb. 2 aufgenommen

[1]) Der Osram-Gesellschaft Berlin danken wir sehr für die Überlassung des Molybdän-Pulvers.



3045/50

Abb. 4 MoO_3; elektronenoptisch 40000 : 1
Einige Sekunden nach Abb. 3 aufgenommen; der Kristall links im Bilde ist zusammengeschrumpft

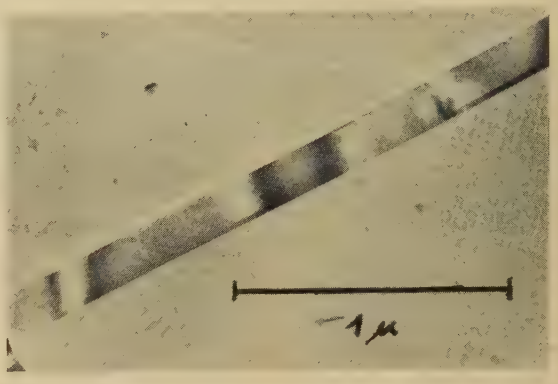
3046/50

Abb. 5 MoO_3; elektronenoptisch 40000 : 1
Einige Sekunden nach Abb. 4 aufgenommen. Beide Kristalle verändert und angegriffen; man achte auf die Veränderung der Umgebung

3450 50

Abb. 6 MoO_3 elektronenoptisch 26800 : 1
Musterung von Einkristallen nach Elektronenbestrahlung

Kristalls deutlich angegriffen wird (Abb. 5). Auch die Umgebung, die größeren Kristalle sind in ihrer Form anders geworden. In Abb. 6, einem anderen Präparat, erkennt man auf dem großen Kristall eine zu den



3262/50

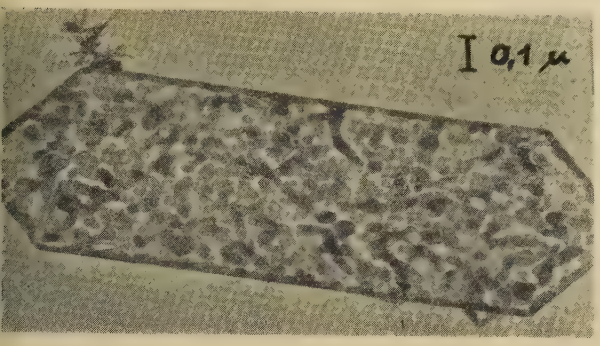
Abb. 7 MoO_3; elektronenoptisch 35800 : 1
Charakteristische Schlierenbildung

kürzeren Kanten parallele Riffelung (Parkettmuster), während der darunter liegende Kristall ähnlich aussieht wie Einkristalle von γ-Al_2O_3 (6). An einem MoO_3-Kristall der Abbildung 7 ist die bekannte Bildung von Schlieren zu sehen*).

Bei länger dauernder Bestrahlung zerfällt der Einkristall in kleine Kristallite (Abb. 8). Wir beobachteten bei dickeren Kristallen einen schnellen Zerfall und ein anderes Aussehen der entstandenen Kristallite als bei dünnen, die sich stabiler verhalten und danach meist wie Eisblumen aussehen. Dickere Kristalle erscheinen auch am Rande in merkwürdiger Weise verstärkt, der auch nach längerer Einwirkungszeit der Elektronen erhalten bleibt. In Abb. 9a ist das Kristallinnere fast aufgezehrt, es enthält einige Teilchen von ausgeprägter Form; an der Außenseite sind sehr kleine Teilchen als Sublimat auf der Folie niedergeschlagen. Abb. 9b bringt zum Vergleich die lichtmikroskopische Aufnahme von Mo_9O_{26}-Kristallen (siehe w. u.). Nach langer Bestrahlungsdauer können die einzelnen Kristallite mit größerem Abstand voneinander übrig bleiben, und die ursprüngliche Gestalt ist nur noch andeutungsweise vorhanden.

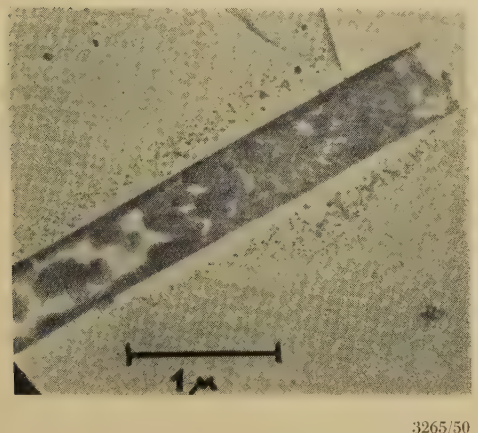
Unsere Erfahrungen bei der Darstellung von Molybdänoxyden (4) lehren uns, daß unter den beschriebenen Bedingungen aus MoO_3 niedere Molybdänoxyde entstehen können. Im System Molybdän-Sauerstoff sind folgende Phasen existent: α-Phase MoO_3, β'-Phase Mo_9O_{26} (7), β-Phase Mo_8O_{23} (7), γ-Phase Mo_4O_{11} (8, 9) und δ-Phase MoO_2. Von diesen Oxyden sublimiert leicht — schon bei 600° — MoO_3, bei 1100° MoO_2 (bei 80-stündigem Erhitzen im Hochvakuum bei 1100° konnten wir 4,3% MoO_2 subli-

*) Wandernde Schlieren: H. Seemann, Kolloid-Z. **107**, 190 (1944).



3266/50

Abb. 8 MoO_3; elektronenoptisch 40700 : 1
Zerfall des Einkristalls in kleinere Kristallite



3265/50

Abb. 9a MoO_3; elektronenoptisch 19800 : 1
Nach längerer Bestrahlung Aufzehren des Kristallinnern und Bildung von Kristalliten niederer Molybdänoxyde

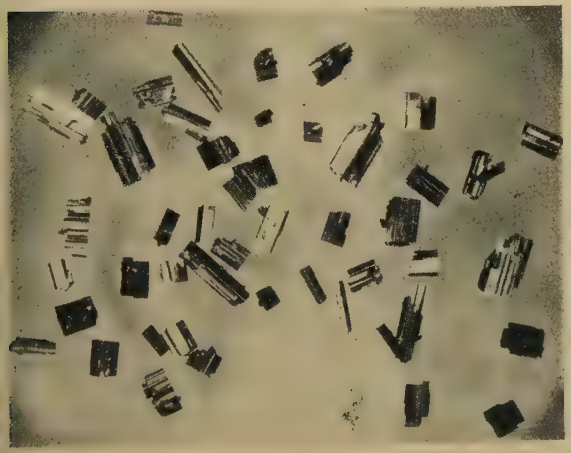


Abb. 9b Mo_8O_{23}; lichtoptisch 60 : 1
Die Kristallform dieses Oxyds hat große Ähnlichkeit mit den in Abb. 9a (linke Bildhälfte) gezeigten Kristalliten im Innern des stark bestrahlten MoO_3

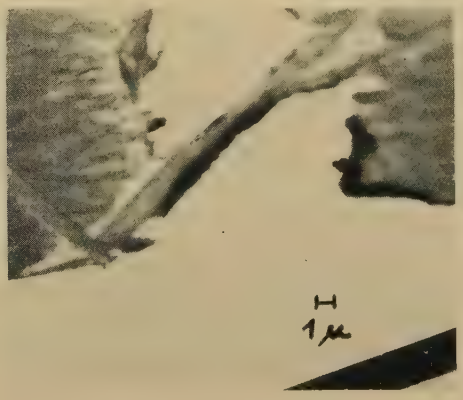
mieren), während Mo_8O_{23} unter teilweiser Zersetzung sublimieren kann. Oberhalb 1000° sind nur noch MoO_2 und MoO_3 beständig.

Welches von diesen Oxyden wird gebildet, und wie ist die Entstehung zu deuten? Für letzteres kommt in Betracht:

a) Ionisierende Wirkung der Elektronen
b) Thermische Wirkung der Elektronen
c) Reduzierender Einfluß der als Kohlenstoffgerüst vorliegenden Kollodiumfolie. Auch die im Elektronenmikroskop vorhandenen Kohlenwasserstoffe, die von Fett- und Gummidichtungen herrühren, können reduzierend wirken.

Sieht man von c) ab, so wird meist mit einer Wirkung von a) und b) zusammen zu rechnen sein; bei sehr dünnen Kristallen kann a) vorherrschen bzw. allein maßgebend sein.

Wir haben nun versucht, mit dem Elektronenmikroskop im präparativen Maßstabe zu arbeiten und dabei gleichzeitig Einfluß c) möglichst auszuschalten. Unter dem Lichtmikroskop sorgfältig ausgesuchte MoO_3-Kristalle wurden direkt — ohne Verwendung von Kollodiumfolie — auf den Objektträger des Elektronenmikroskops gelagert. Nach kurzer Bestrahlung ist Blaufärbung des über dem Objektloch liegenden Teils des Kristalls eingetreten, die sicher nur der ionisierenden und thermischen Wirkung der Elektronen zuzuschreiben ist. Bestrahlt man länger, dann wird der Kristall angefressen, wobei MoO_3 teilweise absublimiert, siehe Abbildung 10. Der zylinderförmige Objektträger wurde nun mit einem Lichtmikroskop weiter untersucht, indem zuerst ein kleiner Tropfen destillierten Wassers auf seine Oberfläche gebracht wurde. Anschließend wurde dem Wasser ein Tropfen verd. Ammoniaks



3181/50

Abb. 10 MoO_3; elektronenoptisch 2500 : 1
Präparierung eines ausgesuchten MoO_3-Kristalls direkt über dem Objektträgerloch ohne Kollodiumfolie. Der Kristall ist durch Bestrahlung stark angegriffen. Aus ihm wurde durch chem. Reaktionen Mo_4O_{11} isoliert

zugefügt, wodurch MoO_3 gelöst wird. Nach weiterer Zugabe von einem Tropfen konz. Salpetersäure wurden die blauen Partikelchen so oxydiert, wie wir es bei Mo_8O_{23} beobachtet hatten (4). Als Rückstand hinterblieben öfters kleine, rubinrote Kriställchen von Mo_4O_{11}; einmal erhielten wir auch Mo_9O_{26}.

Elektronenbeugungs-Diagramme waren, wohl durch das Auftreten mehrerer Oxyde, nicht mehr sicher zu indizieren.

Warum der Rand bei dicken Kristallen nach der Bestrahlung verstärkt erscheint, ist vielleicht durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des MoO_3 zu erklären. Die Temperatur ist demzufolge auf der Oberfläche der Kristalle höher als am Rande, so daß MoO_3 dort zuerst absublimieren kann. Am Rand tritt die Sublimation langsamer ein, verbunden mit der Reduktion (Abb. 8, 9a); die Reduktionsprodukte, die niederen Molybdänoxyde, sind nicht mehr so flüchtig. Bei dünnen Kristallen ist die Erhitzung gleichmäßiger, weshalb auch der Randeffekt nicht beobachtet wird. Die in Abb. 9a im Kristallinnern entstandenen Kristallite sind Kristallen von Mo_9O_{26} sehr ähnlich. Wir haben eine lichtmikroskopische Aufnahme von Mo_9O_{26} zum Vergleich in Abb. 9b gegenübergestellt. MoO_2 haben wir nicht beobachtet, es ist aber durchaus möglich, daß es unter den obwaltenden Bedingungen gebildet wird, da oberhalb 1000° von allen Molybdänoxyden nur noch MoO_2 und MoO_3 beständig sind.

Die eigenartigen Riffelungserscheinungen, die in Abbildung 5 dargestellt sind, entsprechen bereits reduziertem MoO_3, denn bei starker Vergrößerung ist unter dem Lichtmikroskop bei diesen Präparaten eine Blaufärbung festzustellen.

Zusammenfassung:

Die Veränderung von MoO_3 im Elektronenmikroskop kann nach den Versuchen durch folgende Erscheinungen beschrieben werden: Auftreten einer Riffelung der Oberfläche parallel zu Kristallkanten bei starker Belichtung; meist ist ein schneller Zerfall des Einkristalls in kleinere Kristallite nachzuweisen, die niedere Molybdänoxyde enthalten. Experimentell gefunden wurden: Mo_4O_{11}, Mo_8O_{23} und Mo_9O_{26}; die Bildung von MoO_2 ist wahrscheinlich.

Die Aufnahmen wurden im Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie in Düsseldorf hergestellt (Siemens-Elektronenmikroskop), wofür wir dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. B. von Borries unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Fräulein E. Wurl unterstützte uns durch tatkräftige und verständnisvolle Mitarbeit.

Dem Direktor des Instituts für anorganische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. R. Schwarz, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

1) König, H., Nachr. Akad. Wiss. Gött., Math.-Phys. Kl. **1946**, 25.
2) König, H., Naturwiss. **34**, 108 (1947).
3) König, H., Optik **5**, 460 (1949).
4) Glemser, O. u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 2 (1950).
5) Glemser, O. u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
6) Hass, G. u. H. Kehler, Kolloid-Z. **97**, 27 (1941).
7) Hägg, G. u. A. Magneli, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **19 A**, 1 (1944); A. Magneli, Acta chem. Scand. **2**, 501 (1948).
8) Magneli, A., Acta chem. Scand. **2**, 861 (1948).
9) Die von uns selten gefundene γ'-Phase (Mo_4O_{11}) ist hier nicht berücksichtigt.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Zur Kapillarität der Atomkerne

Von R. Auerbach (Neumünster/Holst.)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Oktober 1950)

Seit G. Gamow im Jahre 1930 das sogenannte Tröpfchenmodell für die Atomkerne entworfen hat (1), bei dem u. a. der Begriff der Oberflächenspannung angewandt wurde, sind bis in die neueste Zeit hydrodynamische und — oftmals unbewußt — auch kolloidchemische Anschauungen zur Darstellung von Kernvorgängen herangezogen worden. In einer Arbeit über die „Hydrodynamik von Kerndipolschwingungen" haben H. Steinwedel und H. Jensen (2) im Anschluß an Erörterungen von M. Goldhaber und G. Teller gewisse Kernresonanzen als Eigenfrequenz der Schwingungen

von der „Protonenflüssigkeit" gegenüber der „Neutronenflüssigkeit" gedeutet. Bei diesen Rechnungen tritt die „Schallgeschwindigkeit" im Kern mit ca. $6 \cdot 10^7$ m/sek in Erscheinung.

Auf Grund einer früher (3) mitgeteilten empirischen Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit v (m/sek), Oberflächenspannung σ (dyn/cm) und Dichte ϱ (g/cm³)

$$\sigma = 6{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot \varrho \cdot v^{1{,}5} \text{ (dyn/cm)}$$

ergeben sich Werte zwischen 10^6 und 10^7 m/sek für die Schallgeschwindigkeit im Kern (4), wenn man für die aus verschiedenen Ableitungen (l. c. Anm. 1) postulierten Werte für die Oberflächenspannung um 10^{20} dyn/cm einsetzt und für die Dichte $\varrho = 1{,}4 \cdot 10^{14}$ g/cm³ annimmt.

Die Abbildung zeigt graphisch diese Verhältnisse, wobei die Oberflächenspannung σ als Funktion des Produktes von $\varrho \cdot v^{1{,}5}$ aufgetragen ist, so daß Proportionalität erwartet werden muß. Als v für Kerne ist die oben angeführte Zahl von Steinwedel und Jensen eingesetzt. In dieser Darstellung variieren die beteiligten Größen bei der Schallgeschwindigkeit um 5 Dezimalen, bei der Dichte um 15 Dezimalen und bei der Oberflächenspannung um 21 Dezimalen! Die organischen Flüssigkeiten ordnen sich zwischen die angegebenen Punkte für Glyzerin und Äther ein. Eine Erweiterung nach unten um nochmals eine Größenordnung läßt sich evtl. beim superfluiden Helium II erwarten, doch liegen dazu noch keine ausreichenden Werte vor.

Die Oberflächenspannung der Atomkerne wird durch das Vorhandensein von Ladungen beeinflußt. Die Protonen sind nicht gleichmäßig im Kern verteilt, sondern ihre Dichte nimmt nach außen hin zu (l. c. Anm. 2). Man kann also von einer Adsorption bzw. von — elektrostatisch bedingter — Kapillaraktivität der Protonen gegenüber den Neutronen sprechen.

Behandelt man den Kern als einen elektrostatisch geladenen Tropfen, für den eine Oberflächenspannung

$$\sigma_n = \sigma_0 - V^2/16\pi r \text{ (dyn/cm)}$$

resultiert (5). Hierin ist σ_0 die Oberflächenspannung im ungeladenen Zustand, σ_n die effektive Oberflächenspannung der auf die Spannung V (in PE) geladenen Kugel mit dem Radius r cm. Für vorliegendes Problem ersetzen wir V durch e/r, wobei die Ladung e eines Kernes durch das Produkt von Elementarquantum ($= 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ est E) und Ordnungszahl O gegeben ist. Der Kernradius r beträgt in bekannter Weise (l. c. Anm. 1)

$$r = 1{,}42 \cdot 10^{-13} \sqrt[3]{A} \text{ (cm)}$$

wobei A das Atomgewicht bedeutet. Damit geht durch Substitution obige Gleichung über in

$$\sigma_n = \sigma_0 - 0{,}16 \cdot 10^{19} \cdot O^2/A \text{ (dyn/cm)}$$

Der Betrag, um den sich die Oberflächenspannung durch die Protonenladung verringert, nimmt danach ungefähr mit der Ordnungszahl zu. Er beträgt beim Helium $0{,}16 \cdot 10^{19}$ dyn/cm und steigt bis zu den Transuranen auf etwa $6 \cdot 10^{19}$ dyn/cm an. Bei Isotopen steigt die effektive Oberflächenspannung mit steigendem Atomgewicht.

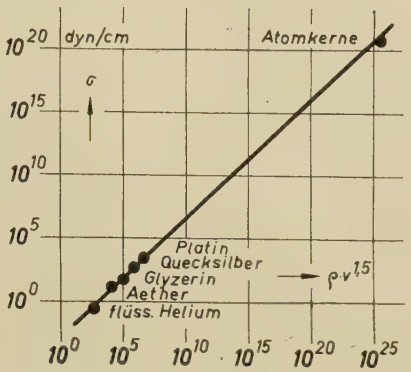


Abb. 1 Oberflächenspannung als Funktion von Schallgeschwindigkeit und Dichte

Um das Bild vom Tröpfchenmodell zu vervollständigen, müssen wir noch auf die Viskosität der Kernmaterie eingehen. In der Makrophysik erscheint uns eine Flüssigkeit, deren Viskosität höher als etwa $10^6 \ldots 10^8$ Poise liegt, als „fest" und zunehmend „hart". Aus einer approximativen Beziehung zwischen Viskosität η und dem Ausdruck σ/ϱ und damit indirekt auch der Schallgeschwindigkeit, auf die in einer späteren Arbeit eingegangen wird, ergibt sich durch Extrapolation auf die Kernbedingungen ein Wert von $\eta \sim 10^{50000}$ Poise! Aus einer ähnlichen Relation zur Härte ergibt sich hierfür ein Wert von ca. 25 in der Mohs-Skala. Aus Schallgeschwindigkeit bzw. Oberflächenspannung und Dichte errechnet sich der Elastizitätsmodul zu 10^{22} bis 10^{25} kg/mm².

Wenn auch das Ergebnis solcher Extrapolationen nur qualitativ zu werten ist, so zeigt es doch, daß es sich bei der Kernmaterie um ein recht hochviskoses, festes und hartes System handelt, wenn man es aus der Perspektive der Makrophysik betrachtet. Nur das Vorhandensein von ungewöhnlich spezifisch großen Kräften läßt den Kern als Flüssigkeit erscheinen.

Literaturverzeichnis

1) Vgl. z. B. die zusammenfassenden Darstellungen von H. Dänzer, Einführung in die theoretische Kernphysik (Karlsruhe 1948) oder W. Heisenberg, Die Physik der Atomkerne (Braunschweig 1949).

2) Steinwedel, H. u. H. Jensen, Z. Naturforschg. **5a**, 413 (1950).

3) Auerbach, R., Experientia **4**, 473 (1948).

4) Auerbach, R., Kolloid-Z. **114**, 145 (1949).

5) Auerbach, R., Kolloid-Z. **43**, 114 (1927).

Tagungsberichte

Bericht über die Tagung der Physikalischen Gesellschaften in Bad-Nauheim vom 11. – 15. Oktober 1950

Von F. Horst Müller (Marburg/Lahn)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. November 1950)

In Aufnahme der alten Tradition fand erstmalig wieder die große jährliche Physiker-Tagung entsprechend dem früheren Rahmen statt, bei der zugleich der Verband der deutschen Physikalischen Gesellschaften gegründet wurde. Dieser Verband soll, im Gegensatz zu früher, in Zukunft gleichzeitig das Gebiet der technischen Physik betreuen, um die frühere Spaltung in allgemeine und technische Physik zu vermeiden. (Damit dürfte vielleicht in Zukunft die Möglichkeit gegeben sein, daß auch in Deutschland die Physik der Hochpolymeren und die Kolloidphysik stärker berücksichtigt wird, wie dies z. B. in USA durch Schaffung einer Unterabteilung seit etwa 1940 geschieht). Anläßlich dieser Gründung wurde dem früheren deutschen Physiker P. Debye - jetzt Ithaca/USA, unter Würdigung seiner quantenmechanischen Arbeiten die Planck-Medaille verliehen.

Von den diesmal gehaltenen über hundert Referaten betreffen die weitaus meisten das Gebiet der Kernphysik, theoretisch und apparativ, einschließlich der Höhenstrahlung und der modernen Feldtheorien (Quantenelektrodynamik) (Themen der ersten beiden Tage). Ferner waren Vorträge über Optik mit ca. 18, über Akustik mit ca. 6, über Kälte- und Wärmephysik mit 7, über Hochfrequenztechnik mit ca. 8 Referaten vertreten. Die Festkörper-Physik umfaßte 15 Vorträge.

Unter diesen Vorträgen erregten die Ausführungen über die Sichtbarmachung einzel-

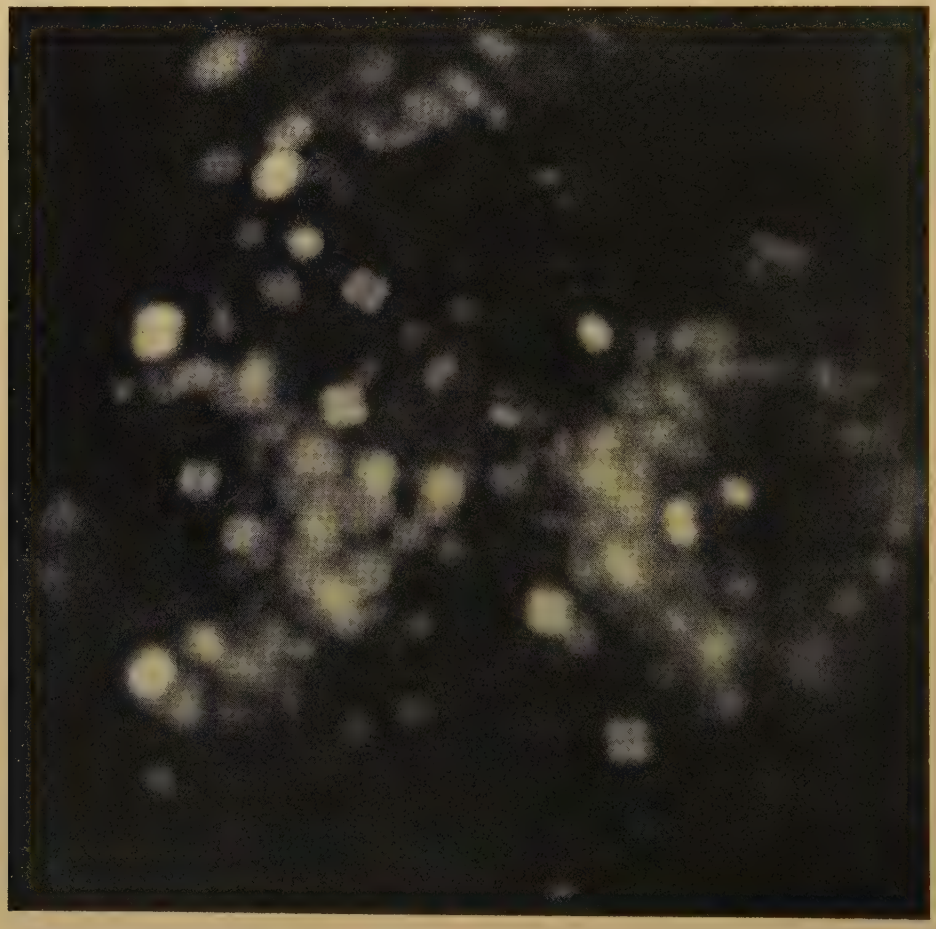


Abb. 1 In dem Bild erkennt man bei ungefährer Vergrößerung von 1 : 10^7 einzelne Phthalocyanin-Moleküle. Nur Moleküle geeigneter Lage sind deutlich abgebildet. Dann tritt sowohl die viereckige Blättchengestalt, als auch die Unterteilung der Moleküle, angedeutet durch ein dunkles Kreuz, in Erscheinung. Die Photographie wurde uns zur Wiedergabe in der Koll.-Z. in bereitwilligster Weise von Herrn Dr. W. Müller, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie, Berlin-Dahlem, überlassen
Weitere Einzelheiten über Aufnahmetechnik usw. siehe E. W. Müller, Zs. Naturforschung 5a, 473 (1950)

ner Atome und Moleküle (Phthalocyanin) (E. W. Müller-Berlin) und deren Wärmebewegung im elektronenmikroskopischen Bild besonderes Interesse. Mit einem an Einfachheit kaum zu überbietenden apparativen Aufwand wurden diese Erscheinungen vor großem Auditorium reproduzierbar demonstriert. Es handelt sich um kleine abgeschlossene Röhren nach dem Prinzip des Feldelektronenmikroskopes, die Betriebsspannungen von nur einigen tausend Volt benötigen. Auf die Iridiumspitze aufgedampfte Bariumatome werden als einzelne Lichtpunkte sichtbar. Bei den flachen Molekülen des Cu-Phthalocyanins erkennt man die vier teilige Symmetrie (Bild). An der Spitze wirken Feldstärken von 40 Millionen Volt/cm, und es treten Stromdichten von 20 Millionen Amp/cm² auf. Wichtig ist, daß hiermit die Elektronenmikroskopie sich aus dem Bereich der reinen Phänomenologie nunmehr heraushebt zur messenden Physik, indem z. B. die Beweglichkeit oder die Abdampfgeschwindigkeit dieser einzelnen Teilchen als Funktion von Zeit, Temperatur der Spitze usw. bestimmt werden können (vgl. Abb. 1).

Farbeffekte (Dichroismus) an aufgedampften dünnen Schichten (Fleischmann-Hamburg) von K, Rb, Cs, sobald das Licht eine Komponente senkrecht zur Oberfläche hat, hängen in ihrer Enstehung reproduzierbar von der Oberfläche (Glas, Quarz) ab (Zusammenhänge zu Untersuchungen von Neuhaus?). Die Messung absoluter Phasen bei dünnen absorbierenden Schichten (H. Schopper-Hamburg) gibt Werte von Brechungsindex und Dichte, z. B. für Goldschichten, deren Dicke klein gegen die Wellenlänge ist.

Einige Vorträge (Seiler-Nürnberg, Pogansky-Belecke, Hoffmann-Pretzfeld, Salow-Bargteheide) befaßten sich mit den Sperrschichten Selen und Silizium, sowie mit der Germaniumtriode (Transistereffekt) zur Verstärkung niederfrequenter Wechselströme (0—300 kHz), deren technische Beherrschung einschließlich Leistungsgrenze, Leistungsfähigkeit und technischer Kennzahlen heute gegeben ist. Messungen über das Wärmeleitvermögen von Elektreten (v. Calker-München) erlauben Aufklärung der Vorgänge bei der Bildung solcher durch Erstarren im elektrischen Feld entstandenen elektrisch-polarisierten Substanzen.

Starke Erhöhung der Schalldämpfung in wäßrigen Salzlösungen gegenüber reinem Wasser (Tamm-Göttingen) bei 50—500 kHz läßt Schlüsse auf die Störung auf die Struktur des Wassers durch die Ionen zu (Auftreten von Überstrukturen mit Relaxationszeiten in der Größenordnung der Meßfrequenz).

Erfreulich ist, daß auch die Physik der Hochpolymeren mit drei Vorträgen zu Worte kam: Nämlich W. Kast-Krefeld über Orientierungszustände in Faserstoffen, R. Hosemann-Treysa, Röntgenstrahlanalyse bei idealen Parakristallen und kolloidpolydispersen System (in beiden Fällen kann auf die in der Kolloid-Z. erscheinenden Arbeiten verwiesen werden), sowie A. Wesp-Darmstadt. Letzterer behandelte Gelierungsvorgänge an PVC/Pulvern mittels Zähigkeitsmessungen als Funktion von Temperatur und Konzentration; Schlüsse auf Solvatation, Form der Teilchen und Lösungsmitteleinfluß.

Im einleitenden Referat zur Festkörperphysik sprach Kochendörfer-Stuttgart über Probleme der Plastizitätsforschung. Wenn hierbei im wesentlichen die Plastizität von Atom- und Ionengittern (Metalle, Salze) behandelt wurde, z. B. an Hand von quantitativen Berechnungen der Energien und Wanderungsgeschwindigkeiten von Fehlstellen in solchen Gittern, so sollten aus diesen Arbeiten auch Folgerungen für andere Systeme gezogen werden können.

Bericht über die Kunststofftagung 1950 (16.—20. Oktober) in München

Von F. H. Müller (Marburg/L.)

(Eingegangen am 7. November 1950)

Zur Förderung der wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Zusammenarbeit auf dem Kunststoffgebiet fand unter Leitung von Dr. A. Höchtlen-Leverkusen, veranstaltet durch die Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk GDCH, Fachausschuß Kunststoffe VDI, Fachnormenausschuß Kunststoffe FNK, Arbeitgemeinschaft kunststofferzeugender Industrie AKE und Gesamtverband kunststoffverarbeitender Industrie GKV", die Kunststofftagung München 1950 statt.

Dieser außerordentlich stark besuchten Tagung (über 650 Teilnehmer), darunter viele ausländische Besucher, galt in weiten Kreisen stärkstes Interesse. Ihr Programm war so gestaltet, daß nicht nur chemische und technische Gesichtspunkte berücksichtigt wurden, sondern auch die Interessen des Wirtschaftlers und Kaufmannes.

So wurde beispielsweise auch über die gegenwärtige Lage auf dem Gebiete des Patentwesens berichtet und diskutiert. Zum Empfangsabend sprachen im Anschluß an ein Referat von Herrn Direktor G. Matulat-Hamburg-Harburg über die wirtschaftliche Situation der Kunststoffindustrie im Rahmen der Weltwirtschaft der Bundesminister Dr. Hermann Schäfer und die Staatsminister Dr. Hans Seidel und Otto Klepper zu aktuellen Fragen der Wirtschaftspolitik.

Parallel liefen Fachnormenausschuß-Sitzungen auf den verschiedensten Gebieten.

Von den 14 Referaten war ein Teil technischen Verfahren, ein weiterer neuen interessanten Produkten und ein dritter Fragen der Kunststoffphysik gewidmet.

Nach dem vom Referenten gehaltenen Eröffnungsreferat, das die Kunststoffe in der Vielseitigkeit ihrer Eigenschaften in Zusammenhang mit ihrem chemischen Aufbau beleuchtete und an Hand ausgewählter Beispiele die Wichtigkeit der physikalischen Erfassung und Bearbeitung makromolekularer Substanzen behandelte, sprach K. Wolf-Ludwigshafen über Beziehungen zwischen mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Dieses Referat war vor allem dem Verhalten von Elastizitätsmodul und Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Behandlungszeit (Frequenz) gewidmet. Nach einer mehr theoretischen Einleitung wurden zahlreiche Messungen gezeigt, die mechanische und dielektrische Dispersionserscheinungen gegenüberstellten. Als wesentlicher technischer Gesichtspunkt resultiert, daß auch für die mechanische Kennzeichnung eines Materials weniger das Verhalten in der Nähe seiner Zerstörung (entsprechend den verschiedenen Festigkeits-

prüfungen), als das Verhalten bei kleinen Beanspruchungen technisch wichtig ist.

Stark molekularphysikalische Gesichtspunkte kamen ebenfalls im Referat von R. Gäth-Ludwigshafen zum Ausdruck. Das physikalische Verhalten hochmolekularer Stoffe hängt zum mindesten nicht allein von ihrer chemischen Konstitution, sondern auch von ihrem allgemeinen Bauprinzip ab. Die chemische Reaktionsfähigkeit und damit zusammenhängende Fragen wie Quellung usw. stehen dagegen in engerer Beziehung zum chemischen Bau. Die Erkenntnisse gehen soweit, daß man im großen Umriß das Verhalten einer Substanz voraussagen kann.

Über das Polyäthylen sprach Schwarz-Ludwigshafen. Sein Verhalten wird stärkstens durch das sehr temperaturabhängige Gleichgewichtsverhältnis von kristallinem und amorphem Anteil bestimmt, so daß hieraus für die Anwendung noch gewisse Unzulänglichkeiten resultieren mögen. Interessant dürfte ferner sein, daß ätherische Öle leicht durch Polyäthylen permeieren.

E. Müller-Leverkusen demonstrierte die unendliche Mannigfaltigkeit von Substanzen, die sich aus Polyestern mit Vernetzungsmethoden, beispielsweise durch Diisozyanate, erreichen lassen. Durch Variation des Aufbaues kann man Substanzen fast über die ganze mechanische Werteskala erhalten.

Besonderes Interesse fanden die Ausführungen von Nitzsche-Burghausen/Obb. über die Silikone. Diese außerordentlich variable Substanzklasse birgt in sich seltene technische Möglichkeiten. Nicht nur ihre starke Hydrophobie, sondern besonders auch ihre hohe Temperaturbeständigkeit, wiederum verbunden mit einer Variabilität der mechanischen Eigenschaften über die gesamte Wertskala, wird ihre Anwendung trotz des augenblicklich noch hohen Preises (1 kg ungefähr DM 60,—) erzwingen. Die Viskosität läßt sich durch Änderung des Molekulargewichtes zwischen der von Glyzerin und Salbenkonsistenz variieren. Man kann Flüssigkeiten mit dem Dampfdruck 10^{-7} torr bei 200° und völliger Hitzebeständigkeit erzeugen (Pumpenöle). Während normal die Viskosität über zwei Zehnerpotenzen variiert, variiert die von Silikonöl nur über eine. Auf Silikonölpapier haftet kein Klebstoff. (Kuchenbleche mit Silikonlack!). Hahnfette sind sogar brombeständig. In Verdünnung 1 zu 10^6 verhindern Silikone jedes Schäumen. Als Harze erhält man elektrisch hochwertige und hitzebeständige Lacke, die eine vielfache Überlastung elektrischer Geräte erlauben. (Arbeitstemperaturen von Motoren bis 200°. Elektrische Durchschläge ergeben Quarz- und keine Kohlebrücken, so daß die Isolation bestehen bleibt!) Gummiartige Produkte ergeben chemikalienbeständige Schläuche, elastisch zwischen minus 100 und plus 150°. (Als Autoreifen sind diese Gummiarten noch nicht zu gebrauchen.) In der sehr lebhaften Diskussion zeigte sich, daß diese meist als rein angelsächsisch angesprochene Kunststoffgruppe etwa gleichzeitig von Fräulein L. Holzapfel-Berlin-Dahlem in Zusammenarbeit mit der Dresdner Firma von Heyden entwickelt wurde.

Im Referat von H. Heering wurde der Stand der Anwendung neuerer Kunststoffe in der Elektrotechnik behandelt. Besondere Probleme liegen bei der Entwicklung geeigneter Lackierung von Drähten vor. Eine technische Zukunft ist dem Material Teflon mit 200° Formbeständigkeit und sehr guten dielektrischen Werten zuzuschreiben, zumal das Material neuerdings durch die Entwicklung von Suspensionen auch leichter verarbeitet werden kann. Folien lassen sich recken. Leider ist es in Deutschland mindestens zur Zeit nicht zugängig.

In einem vielseitigen Referat berichtete A. Höchtlen über neue Möglichkeiten durch synthetische Klebstoffe. Die Einführung polarer Gruppen ist wesentlich für die Klebfestigkeit. Die neuen synthetischen Leime lassen sich nahezu zur Verbindung sämtlicher Materialien untereinander entwickeln, gestatten den Ersatz von metallischen Lötungen und sind bis über 100° wärmebeständig. Die Schwierigkeiten liegen noch darin, z. B. schnelle Abbindung mit hoher Wärmebeständigkeit zu vereinbaren.

Zu den praktischen Klebstoffragen sprach H. Saechtling-Troisdorf.

Die weiteren vier Referate von H. Stoeckert-Hannover, H. List-Basel, M. E. Laeis-Weißenburg i. Br., und W. Oppelt-Frankfurt/M. behandelten technische Probleme der Verarbeitung der Mischung, des Spritzgusses und der Regelung und Steuerung von Maschinen. P. Schmidt-Bedburg, brachte eine plastometrische Gelierfähigkeitsbestimmung an Weichmachern.

Insgesamt kann man sagen, daß die Vielseitigkeit des Gebotenen zusammen mit der Möglichkeit des engen Kontaktes zwischen Praktiker und Wissenschaftler außerordentlich fördernd für die Kunststoffindustrie gewesen sein dürfte.

Bericht über die 2. Hauptversammlung des Vereins für Gerbereichemie und -technik vom 14. – 16. September 1950 in Regensburg

Von Delphia Pearce-Repenning (Darmstadt)

(Eingegangen am 18. Oktober 1950)

Der diesjährige Kongreß des Vereins für Gerbereichemie und -technik, der durch den Vorsitzenden des Vereins, Herrn Professor Dr. A. Küntzel, eröffnet wurde, war mehr als ein sachliches Treffen von Wissenschaftlern, Technikern und Industriellen; er war ein Festakt von seltener Rundung und Geschlossenheit. Der fachliche Teil bot vor dichtbesetztem Auditorium eine Themenauslese, die nicht nur Ausschnitte aus dem wissenschaftlichen Bereich brachte, sondern auch Problemstellungen aus dem Blickfeld des Lederingenieurs und Ledertechnikers. Über das fachliche hinaus war ein Rahmen gegeben, der die Tagung zu einem Erlebnis machte. Die Vortragsfolge umfaßte folgende Themen:

W. Grassmann-Regensburg: **Neue Analysen und Trennungsmethoden der Eiweißchemie und Möglichkeiten ihrer Anwendung auf gerbereichemische Probleme.**

Vortr. gibt einen Überblick über neuartige, in den letzten 15 Jahren entwickelte Methoden zur quantitativen Erfassung von engverwandten Verbindungen aus Gemischen. Aus der Theorie der „Verteilung" und „Wanderungsgeschwindigkeit" haben sich die Adsorptionschromatografie, Gegenstromverteilung, Verteilungs- und Papierchromatografie, Ultrazentrifuge und Elektrophorese entwickelt. Insbesondere demonstrierte der Vortr. an Hand zahlreicher Versuchsergebnisse die von ihm entwickelte elektrophoretische Trennungsmethode im strömenden Feld, ein Verfahren, das Adsorption und Kataphorese in sich vereinigt. Lederfarbstoffe und pflanzliche Gerbstoffe wurden bisher mit diesem Verfahren erfolgreich untersucht, aber auch für die quantitative Analyse von Fettgemischen, Eiweißkörpern, Eiweißhydrolysaten sind dadurch neue Wege gewiesen. Im Regensburger Institut konnte die für dieses Verfahren neu entwickelte Apparatur besichtigt werden.

H. Zahn-Heidelberg: **Feinbau und Chemie der tierischen Haare.**

Nach einigen histologischen und röntgenografischen Betrachtungen der Haare betont der Referent, daß nach neueren Arbeiten über die Chemie des Keratins die Haarsubstanz nicht einheitlich ist. Während die äußersten Schuppenzellen sich besonders widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse verhalten, sind gewisse Teile der Haarsubstanz in Pankreatin löslich. Bei dem in Lösung gegangenen Anteil dürfte es sich um unvollkommen verhornte Haarsubstanz handeln. Die Entfernung dieser amorphen Anteile, die auch als Ursache für die Veränderung der Haare beim „Töten" angesehen werden, erhöht die Farbstoffzugänglichkeit beim Färbeprozeß und die Plastizität für den Walkvorgang. Der Vortr. behandelt ferner die Umwandlung der schwefelhaltigen Aminosäuren im Keratin beim Äschern und Schwöden und die neuere Auffassung der Cystinhydrolyse. Keratinabfälle lassen sich durch gleichzeitige Einwirkung von Reduktionsmittel und Alkali und geeigneter Steuerung der Hydrolyse in lösliche Keratinderivate überführen, aus der Kunstfasern gesponnen werden können.

A. Küntzel-Darmstadt: **Reiseeindrücke aus USA**

Vortr. berichtet über seine Besichtigungen von Lederfabriken in der USA. Anhand eigener Leicaaufnahmen umreißt er besondere Arbeitsmethoden und Bauanlagen. Als besonders interessant erschienen dem Vortragenden Druckluftanlagen zur Entstaubung und Luftreinigung der Arbeitsräume, der Einbau von Photozellen und anderen Steuerungsgeräten in den maschinellen Anlagen, die mannigfaltigen Sicherungsvorrichtungen zum Schutze des Arbeiters, ferner die breite Anwendung des Förderbandes innerhalb der Betriebe. Vortr. brachte eingehende Ausführungen über moderne Lederfabrikanlagen in Stromlinienarchitektur und zweckmäßiger Raumgliederung. Zur Ausschaltung von Außenstaub sind die Gebäude fensterlos; die Betriebsräume sind künstlich erleuchtet. Zur Entlastung der Forschungslaboratorien werden die Betriebskontrollanalysen in steigendem Maße in die Fabrikationsräume verlegt.

H. Jonke-Remscheid: **Über Anwendung der Infra-Rot-Strahlung bei der Trocknung von Leder.**

Vortr. behandelt den Einsatz von Infra-Rot-Strahlung zur Trocknung von gegerbten und insbesondere von appretierten Häuten. Zur Erzielung des Trocknungseffektes ist eine bestimmte vom Wasser maximal absorbierbare Wellenlänge erforderlich. Die verschiedensten Strahlertypen, wie Hell- und Dunkelstrahler sowie Großoberflächenstrahler, wurden mit technischen Angaben erläutert. Lichtbilder über die modernsten Infra-Rot-Anlagen im In- und Ausland wurden vorgeführt und ein Überblick über den Energieumsatz sowie Strom- und Anschaffungskosten gegeben.

F. Margold-Darmstadt: **Moderne Bekämpfung von Rohfellschädlingen.**

Vortr. berichtet über die besonderen biologischen Eigenschaften von Häute- und Lederschädlingen, wie Speckkäfer, Milben, Läusen und Zecken, und über die neuesten chemischen Kampfmittel. Der Redner ging besonders auf die chlorierten Cyklohexane ein, wie DDT, Gammexan.

O. Grimm-Darmstadt: **Über getrenntes und gemeinsames Entkälken und Beizen.**

Der Vortrag behandelt die Frage, ob es richtiger ist, getrennt oder gemeinsam zu entkälken und beizen. Von theoretischen Gesichtspunkten aus ist eine Trennung dieser beiden Arbeitsprozesse zweckmäßiger, in der Praxis ist sie jedoch schwer durchführbar, und wird daher der gekoppelte Arbeitsprozeß trotz mancher Nachteile bevorzugt. Die chemische Industrie bringt nunmehr Beizmittel heraus, die saure Entkälkungsmittel enthalten. Ihre Wirkungsweise besteht darin, daß sich zunächst ein niedriger p_H-Wert einstellt, und dadurch eine vorzeitige Einwirkung des Beizenzyms auf das gequollene Kollagen verhindert wird. Die Wirkung des Enzyms setzt erst nach Abschwellung der Oberfläche ein.

A. Küntzel-Darmstadt: **Über neue experimentelle Ergebnisse aus der Chemie der Glukosebrühen.**

Die sogenannte „Reduktionsleistung" des Zukkers in Glukosereduktionsbrühen ermöglicht es, Schlüsse auf Menge und Art der entstehenden, komplexbildenden organischen Säuren zu ziehen. Die „Reduktionsleistung" erreicht ihren Maximalwert nach vollständiger Oxydation des Zuckers zu Kohlensäure; sie muß kleiner sein bei den Oxydationsstufen der Oxalsäure, Ameisensäure oder Zuckersäure. Ihre Größe ist abhängig von Temperatur und Säuregrad der Glukosereduktionsbrühe. Die wichtigsten Komplexbildner sind Oxalsäure und Ameisensäure, letztere nur in geringem Ausmaße. Die Ameisensäure liegt zum großen Teil in freier Form vor und dürfte die Ursache der besonderen technischen Einwirkung von Glukosebrühe auf die Qualität des Leders sein. Es wird im Vergleich zur reinen Chromsulfatbrühe etwas volleres Leder erhalten. Vortr. diskutiert ferner die quantitative Erfassung von Chrom in Zuckerreduktionsbrühen. Die bewährteste Methode, mit der eine vollständige Zerstörung der Chromkomplexe erreicht wird, ist die Überführung der Chromsalze in Natriumchromit und nachfolgende Erwärmung der Lösung, wobei reines Chromhydroxyd ausfällt, welches im Gegensatz zu der sonst üblichen Ammoniakfällung nicht durch Einschlüsse von Chromkomplexen verunreinigt ist.

G. Otto-Ludwigshafen: **Über Vorteile und Nachteile maskierter Chromsalze bei der Gerbung von Box- und Velourleder.**

Auf Grund von Versuchsreihen, Chromleder aus Gerbungen von unterschiedlichem Maskierungsgrad zu färben, konnte der Vortr. aufzeigen, daß die Maskierung nicht zu weit gehen darf, wenn Fülle und Farbaufnahmevermögen nicht leiden sollen. Mit steigender Maskierung erhalten die Chromkomplexe einen zunehmend anionischen Charakter. Da in den durch Selbstreduktion mit Glukose erhaltenen Brühen die Maskierung ausgealtert und stabilisiert ist, erweist sich zur Aufrechterhaltung einer hinreichenden Farbaffinität (Einstellung des günstigsten Ladungseffektes) eine Kombination mit nicht maskierten Chromsalzen als vorteilhaft. Besonders für die Gerbung von Chromvelourleder ist es günstig, eine stärkere Anreicherung mit Chromoxyd herbeizuführen. An Hand von Kurvenmaterial an mehrfach wiederholten Gerbungen mit jeweils zwischengeschalteten Neutralisationen zeigte der Vortr., daß Leder von besserer Fülle und Färbbarkeit erhalten werden. Eine für die praktische Velourgerbung geeignete Arbeitsweise wurde empfohlen.

A. W. Sohn-Mannheim-Waldhof: **UV; Adsorptionsmessungen an Ligningerbstoffen und Naturgerbstoffen.**

Das Spektrum der Ligninsulfosäure im UV-Gebiet zwischen 240—400 mμ kennzeichnet dieselbe als Brenzkatechinabkömmling, da es denselben Verlauf zeigt wie die Spektren von Pyrokatechingerbstoffen wie Quebracho, Mimosa, Fichtenrinde im gleichen Wellenbereich (Maximalextinktion 280 mμ; Minimalextinktion 260 mμ). Pyrogallolgerbstoff hingegen (Valonea, Eichenholz, Kastanie) ergeben ein anderes Spektrum ohne Minimum und Maximum. Mischungen von Quebracho und Ligninsulfosäure zeigen bei $\lambda = 260$ mμ ein Absinken der Minimalabsorption. Vortr. vertritt die Auffassung, daß sich eine Anlagerungsverbindung mit abweichenden optischen Eigenschaften gebildet hat. Da die Maximalextinktion bei $\lambda = 280$ mμ für Pyrokatechingerbstoffe eine geradlinige Abhängigkeit vom Reingerbstoffgehalt (Hautpulvermethode) zeigt, sieht Vortr. in der UV-Adsorptionsmessung eine Schnellmethode zur Gerbstoffbestimmung in technischen Brühen.

H. Erdmann-Darmstadt: **Thermostatische Messungen der Oxydation von Gerbertran.**

Die Oxydationskurven geben Aufschluß über 2 wesentliche Eigenschaften der Trane, nämlich über die „Reaktionsfähigkeit" und die „Reaktionsempfindlichkeit". Während für erstere die Anzahl der Doppelbindungen maßgebend ist, zeigt letztere eine Abhängigkeit von den Katalysatoren bzw. Inhibitoren. Über die „Reaktionsfähigkeit" gibt die Jodzahl genügend Aufschluß; die für den gerberischen Vorgang wichtige „Reaktionsempfindlichkeit" ist indirekt aus den Kennzahlen ersichtlich. Hohe Säurezahl deutet auf heftigen Reaktionsverlauf, während eine niedrige Verseifungszahl einen trägen Reaktionsverlauf aussagt (bei Abwesenheit beschleunigender Metallkatalysatoren).

W. Grassmann-Regensburg: **Aufhellung vegetabilisch gegerbter Leder** (nach Versuchen mit Stadler).

Aufhellungsversuche an Leder mit einer Kombination von organischen Lösungsmitteln und Säure zeitigt ein besseres Ergebnis als die Summe der Aufhellungseffekte der einzelnen Komponenten. Neutralsalze geeigneter Säuren (besonders der Gerbsulfosäure) haben die gleiche Wirkung wie die freie Säure. Vortr. sieht darin eine Austauschadsorption (Austausch der ursprünglich vorliegenden Gerbstoffe).

Geck-Bensheim: **Staubgefahren in der Lederindustrie.**

Staubanhäufungen können zu Bränden bzw. Explosionen führen auf Grund von Selbstentzündung. Voraussetzung hierzu ist, daß sich die Teilchengröße des Staubes im Gefahrenbereich zwischen 0 und 200 μ befindet, und der Staub aus seinem ruhenden Zustand heraus durch eine Druckwelle aufgewirbelt wird. Vortr. stellt heraus, daß eine Entzündung von Staubanhäufungen durch einzelne Funken nicht erfolgen kann, wie irrtümlicherweise bisher angenommen wurde.

Windel, Lederindustrie-Berufsgenossenschaft (Mainz) spricht ergänzend über Krankheiten, die durch Staubeinatmung (Silikose u. a.) verursacht werden können.

Eitel-Leverkusen: **Neue Entwicklung auf dem Deckfarbengebiet.**

Vortr. sieht in der Einführung von Kunststoffemulsionen, sog. Latices, einen entscheidenden Fortschritt in der Deckfarbentechnik und hebt die Möglichkeiten hervor, die sich durch Mischpolarisation ergeben, um den speziellen Anforderungen der Lederindustrie entsprechende Produkte zu synthetisieren. Durch Mischpolymerisation sind Latices verschiedenster Eigenschaften und sämtlicher Weichheitsgrade zugänglich. Vortr. stellt heraus, daß Deckfarben, die auf Kasein als Bindemittel zugunsten von Polymerisaten ganz verzichten, die Forderung nach Qualität weniger erfüllen dürften, und empfiehlt daher die Kombination geeigneter Polymerisationsemulsionen mit Kaseindeckfarben, die bedeutende Vorteile aufweist. Der Referent behandelt ferner Leverkusener Isozyanatarbeiten, deren Anwendung auf dem Ledergebiet eine hochwertige Lackledererzurichtung ermöglicht.

J. A. Sagoschen, **Buchensulfitablauge als Rohstoff für Gerbextrakte**

In gemeinsamer Arbeit mit den Lenzinger Zellstoffwerken hat der Vortr. einen brauchbaren Ligningerbstoff entwickelt, der im Gegensatz zu gleichen Bemühungen in Deutschland ein brauchbares hellbraunes Leder mit rötlichem Unterton ergibt und dem Fichtenligninextrakt in der Anteilzahl (Anstieg bis zu 56, während Fichte ein Optimum von 50 erreicht) überlegen ist. Die Ablauge wird im Austauschverfahren gereinigt; (Kalk und Eisengehalt muß auf ein Minimum reduziert werden). Die Gerbung wird bei p_H 3,5 durchgeführt.

Bücherbesprechungen

Advanced Organic Chemistry. (Höhere organische Chemie). Von G. W. Wheland-Chicago. 2. Aufl. XI/799 Seiten. (New York 1949, John Wiley & Sons, Inc. London. Chapman & Hall, Ltd.). Preis geb. $ 8.—.

Das Buch bringt nicht die organische Chemie in ihrer gesamten Anordnung vom stofflichen Gesichtspunkt her systematisch geordnet, sondern es diskutiert, z. T. sehr ausführlich, eine Reihe von Theorien der organischen Chemie. Dabei greift es naturgemäß auch auf einfache Fälle der anorganischen Chemie zurück, so besonders in den ersten drei Kapiteln über Fragen der verschiedenen Bindungsarten, der Wasserstoffbrücke, anderer bindender Kräfte, der Säuren und Basen. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Strukturisomerien, vier weitere Kapitel sehr eingehend mit der Stereoisomerie, ein weiteres im Zusammenhang damit mit der Spannungstheorie und der sterischen Hinderung. — Es folgen zwei Kapitel über Resonanz (Mesomerie) und elektrostatische Effekte. In den folgenden drei Kapiteln werden die wichtigsten molekularen Umlagerungen behandelt. Das nächste Kapitel ist der Tautomerie gewidmet. — Im letzten, 15. Kapitel werden die freien Radikale der organischen Chemie erörtert.

Das Buch zeichnet sich durch Klarheit der Anordnung und durch Ausführlichkeit in allen behandelten Fragen aus. Nicht nur für den älteren Chemie-Studenten, auch für den fertigen Chemiker, der sich über theoretische Grundlagen und moderne Anschauungen der organischen Chemie unterrichten will, wird es sehr willkommen sein.

B. Helferich (Bonn)

Die Genfer Nomenklatur in Chiffren und Vorschläge für ihre Erweiterung auf Ringverbindungen. Ein neues Ordnungssystem für organische Verbindungen. Von W. Gruber-München, Beihefte zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik" Nr. 58, 84 Seiten. (Weinheim/Bergstr. 1950, Verlag Chemie G. m. b. H.). Preis kart. DM 4,50.

Daß vor allem für Registerzwecke ein Bedürfnis besteht, organische Verbindungen, deren Struktur man kennt, besser und einfacher zu bezeichnen als bisher durch Namen oder durch Formeln, kann schon aus den verschiedenen Vorschlägen ersehen werden, die in den letzten Jahren in Frankreich, in Amerika und in England gemacht wurden. Ein solcher Vorschlag liegt nunmehr auch von Herrn Gruber vor. Durch seine Anlehnung an die Genfer Nomenklatur, durch seine Vollständigkeit und durch seine Klarheit, die sich nur auf relativ wenige Regeln stützt, scheint er von den bisherigen Vorschlägen der beste zu sein. Als Beispiel was bei Anwendung der Gruberschen Vorschläge sich ergibt, sei angeführt: Als einfache Substanz,

Malonsäureamid: C 3 · 1,3 = ON;

als komplizierte Substanz, Kozymase:

POP 1,3 = O, OH, 3 ONa 3 RA 12
[OG 5 (2·5 EO) Ph (6 ZN) (8) O (= O) N 6 Cl]
· RA 14 [OG 5 (2·5 EO) (7) U 56 (7,9,12,14 ZN) 11 N]

Immerhin wird eine sehr große Arbeit nötig sein, um die Mehrzahl der Chemiker in der Welt an eine neue Nomenklatur der organischen Chemie zu gewöhnen, selbst dann, wenn sie alle nur denkbaren Vorzüge besitzt. Die Anschaulichkeit der Strukturbilder wird auch sie nicht haben. Trotzdem erscheint es der Mühe wert, sich ernsthaft mit den Vorschlägen von Herrn Gruber und mit dem ganzen Problem zu beschäftigen.

B. Helferich (Bonn)

Systematik und qualitative Untersuchung kapillaraktiver Substanzen. Von B. Wurzschmitt-Ludwigshafen/Rh. (Sonderausgabe aus „Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie" **130**, Heft 2/3, 79 S.). (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, Springer-Verlag). Preis brosch. DM 12,60.

Durch eine Bezeichnung wie: „Qualitativer Analysengang für moderne Textilhilfsmittel" wäre vielleicht die praktische Wichtigkeit des Büchleins am sinnfälligsten gekennzeichnet, dessen Erscheinen einem besonders in der Textilindustrie stark empfundenen Bedürfnis Rechnung trägt; seine Bedeutung wäre aber damit noch nicht erschöpft; denn es wird gleichzeitig eine ganze Reihe eigener neuer methodischer Ergebnisse des Verfassers dargestellt und mitverarbeitet und auf engem Raum ein reiches Material in einer Weise behandelt, daß trotz der Kompliziertheit, die der Stoff heute infolge der Vielfalt der modernen Textilhilfsmittel besitzt, die Übersichtlichkeit nicht allzusehr leidet, und die Zusammenhänge zwischen Art der Nachweisreaktionen und chemischem Bauprinzip der zu untersuchenden Stoffe klar zutage treten.

Sippel (Freiburg i. B.)

Histologische Technik. Einführung in die Technik der normalen und pathologischen Histologie für Anfänger. Von Th. Gröbl-Wien, VIII, 208 S., mit 13 Abb. (Wien 1950, Verlag Wilhelm Maudrich). Preis kart. DM 18,—.

Dieses kleine, in gedrängter Übersicht die wichtigsten histologischen Untersuchungsmethoden enthaltende Werk ist geschrieben von einer technischen Assistentin für technische Assistentinnen Unter weitgehender Weglassung der theoretischen Grundlagen hat die Verf. die Ausführungen auf das praktisch-technische ausgerichtet und gespickt mit zahlreichen, in langjähriger Erfahrung als technische Assistentin und Lehrassistentin erworbenen Kunstgriffen. Dadurch erhält das Buch, was sich im Großen und Ganzen anlehnt an die bekannten Werke von Schmorl und von Romeis, eine gewisse persönliche Note. Nach einführenden Abschnitten über die Einrichtung eines histologischen Färbeplatzes, über die Handhabung des Mikroskopes und des Mikrotomes folgen Beschreibungen der Untersuchungsmethoden frischen geweblichen Materials, dann Angaben über Fixierung, Entkalkung und Einbettung und schließlich in einem größeren Abschnitt eine Auswahl der wichtigsten und gebräuchlichsten Färbeverfahren, gegliedert nach den verschiedensten Zell- und Gewebsarten. Jede Färbemethode enthält eine ausführliche Vorschrift über die Herstellung der jeweils verwendeten Lösungen. Auch neuere Methoden, so z. B. die Methode zum Nachweis von Tumorzellen in Abstrichen nach Papanicolaou sind berücksichtigt. In einem Anhang werden noch einmal die Arbeitsgänge für die Herstellung von Haematoxylin-Sudan- und Haematoxylin-Eosinfärbungen an Gefrier- und eingebetteten Schnitten tabellarisch zusammengefaßt.

Herzog (Gießen)

Handbuch der Färberei. Von A. Schaeffer-Frankfurt/M.-Höchst. Bd. III: Experimenteller Teil u. Bd. IV: Analytischer Teil. 360 S. mit 7 Abb.; 246 S. mit 26 Abb. (Stuttgart 1950, Konradin-Verlag Robert Kohlhammer). Preis geb. zus. DM 38,50.

Der Band III enthält genaue Vorschriften für alle Gebiete der Färberei und somit eine sehr große Zahl von Versuchen. Diese sind nach einer besonderen Art, also nicht laufend mit Nummern versehen, um jederzeit ergänzt werden zu können. Die eigentlichen Färbeversuche umfassen wohl jede nur denkbare Färbung, sowohl was die Faserart, als auch was die Farbstoffe anbelangt. Sehr gut sind die Mitteilungen über die jetzt vorhandenen Echtheitskommissionen, und mit Bedauern stellt man fest, daß, so wie vor 30 Jahren, die in verschiedenen Ländern festgestellten Echtheitseigenschaften von Färbungen nicht miteinander verglichen werden können. Man ist trotz fleißiger einigender Bemühungen deutscher Chemiker keinen Schritt weiter gekommen. Das Buch schöpft aus einem verläßlichen Archiv des Wissens und der Erfahrung. Für den Gebrauch im Praktikum erscheint es mir zu weitläufig.

Der Band IV gibt eine Zusammenstellung erprobter Verfahren der Analytik der chem. Faserveredlung. So wird die Erkennung von Fasern durch Färbungen und mit Hilfe chem. Reaktionen und des Mikroskops erläutert und durch gute Tafeln erleichtert. Der Trennung von Fasergemischen ist ein eigener Abschnitt gewidmet, obzwar es hierbei häufig nur auf eine gute qualitative Entscheidung ankommt. In der Untersuchung von Farbstoffen findet man erfreulicherweise in Wort und Bild die Hilfe gewürdigt, die von der Papierchromatographie dem Textilchemiker geleistet wird. Dem Nachweis anorganischer und organischer Verbindungen auf der Faser folgt schließlich die Erläuterung der pH-Messung und ihrer praktischen Durchführung in den verschiedenen Erfordernissen der chem. Textilveredlung. Ihr wird mit Recht ein breiter Raum gegeben. Alles in allem: Ein empfehlenswertes und gut gegliedertes Nachschlagewerk. K. Brass (Prag, dzt. Lindau/B.)

Die Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederaustauschwerkstoffen und Lederbehandlungsmitteln. Von H. Herfeld-Freiberg/Sa. 2. Auflage. XI, 309 S. mit 31 Abb. u. 32 Tab. (Berlin 1950, Akademie-Verlag), Preis: brosch. DM 16,75, geb. DM 19,—.

Das Buch des bekannten Verfassers, das bereits in der 2. Auflage erscheint, bringt Prüfungsmethoden und Güterichtlinien zur Qualitätsbeurteilung von Leder, Pelzen, Kunstleder aller Art, Schuhpappen, Gummisohlen und -absätzen, Schuhzwirnen und alle Arten von Behandlungs-, Färbe-, Pflege- und Klebemitteln. Gegenüber der vorherigen Ausgabe sind hier die Daten auch auf Textilien für die Schuh- und Lederwarenindustrie, Lederbehandlungsmittel (neben den eigentlichen Lederpflegemitteln), Schuhausputzmittel und Klebestoffe ausgedehnt. Weiterhin wurde die Zahl der berücksichtigten Lederarten wesentlich erhöht. Die aus der umfangreichen Praxis des Deutschen Lederinstitutes in Freiberg gewonnenen Unterlagen sind für jeden wertvoll, der Angaben über Prüfungsmethoden und Zahlenmaterial für die Qualitätsbeurteilung auf dem Ledergebiet benötigt.

Erdmann (Darmstadt)

Vitamine der Hefe. Von W. Rudolph-Karlsruhe. 4. Aufl., 94 S. (Stuttgart 1948, Wissenschaftl. Verlagsges. m. b. H.), Preis geb. DM 8,50.

Es ist zu begrüßen, wenn einzelne Teilgebiete der Forschung von Sachkennern in Form einer Monographie unter Berücksichtigung der sehr verstreuten Literatur zusammengestellt werden. Um eine derartige, gut gelungene Übersicht über den Vitamin-B-Komplex der Hefe handelt es sich bei dem vorliegenden Buche. Verfasser bringt auf 83 Seiten eine gedrängte, klare Übersicht über unser heutiges Wissen von den Vitaminen B_1, B_2, der Nikotinsäure, den verschiedenen Faktoren der Vitamin-B_6-Gruppe, der Pantothensäure und der Folsäure. Es werden also nicht, wie der Titel des Buches vermuten läßt, alle Vitamine der Hefe behandelt, sondern nur die, bei denen die Forschung schon zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein scheint. Die wichtigsten Tatsachen, wie Vorkommen, Chemie, physiologische und pathologische Bedeutung werden ausgiebig behandelt. Die ernährungswirtschaftlichen Probleme stehen im Vordergrunde. Das Buch wendet sich damit an einen weiteren Leserkreis, aber auch für den am Vitaminproblem unmittelbar interessierten Fachmann ist eine solche Zusammenstellung sehr wertvoll, zumal die neuere amerikanische Literatur, die noch heute den wenigsten Forschern in Deutschland zugänglich ist, mit Zitaten verwertet wurde. Wünschenswert wäre es, daß, wie in den früheren Auflagen, die anderen Vitamine der Hefe in gleicher Weise behandelt würden.

M. Behrens (Dillenburg)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Beebe, R. A., G. L. Kingston, M. H. Polley u. W. R. Smith-Boston/Mass., **Adsorptionswärme und molekulare Konfiguration. Die Pentane an Gasruß.** (J. amer. Chem. Soc. 72, 40, 1950).

Die Verfasser haben gleichzeitig die Adsorptionsisothermen und die differentiellen Adsorptionswärmen von n-Butan, n-Pentan, Neopentan (2,2 Dimethylpropan) und Zyklopentan bestimmt. Die lineare B. E. T. Gleichung gibt bis zu 0,25 rel. Druck Gerade, aus denen die Werte von V_m (ccm/g bei monomolekularer Bedeckung) und der Konstanten c folgen. Aus V_m und der durch die Adsorption von Stickstoff gefundenen Oberfläche des Adsorbens ergab sich die Flächenbeanspruchung dieser Molekeln zu 45, 53, 57 und 47 Å²/Molekel. Bei einer 5 proz. Bedeckung beträgt die molare Adsorptionswärme von n-Pentan 15 und von n-Butan 12 kcal, woraus man auf annähernd 3kcal Adsorptionswärme je CH_2-Gruppe schließen kann. Trotzdem ist die Adsorptionswärme von Zyklopentan fast gleich derjenigen des n-Butans und des Neopentans noch kleiner. Die Erklärung dafür geben die räumlichen Modelle der Molekeln. Der Zyklopentanring ist nicht eben, weshalb nur

ein Teil der CH_2-Gruppen die Oberfläche des Adsorbens berühren kann. Bei dem Neopentan können, wenn die 3 CH_3-Gruppen die Oberfläche berühren, das zentrale Kohlenstoffatom und die CH_2-Gruppe das nicht mehr tun.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf-Hann.)

Kozakevitch, P., **Über die Struktur adsorbierter Oberflächenfilme mineralischer Substanzen.** (J. Chem. Phys. **47**, 24, 1950).

Nach Messungen des Verfassers wird die Oberflächenspannung von geschmolzenem FeO durch gelöstes Na_2O und P_2O_5 herabgesetzt. Nach der Gleichung von Rideal

$$F(A-B) = xRT \text{ oder } FA/RT = B/RT + x$$

(F = Oberflächenspannungserniedrigung, A = Oberfläche des Films, der 1 Mol Gelöstes enthält, B = minimale Flächenbeanspruchung von 1 Mol des Gelösten, x = eine Konstante) sollen die Werte von FA/RT auf einer Geraden liegen. Das ist für das vom Verfasser untersuchte System der Fall, weniger befriedigend für die von anderen Forschern untersuchten Erniedrigungen der Oberflächenspannung von Hg und Schmelzen von Sn und Cu durch Zusatz anderer Metalle, bei Schmelzen von $AgTl(NO)_3$ durch H_2O und von Glas durch Cr_2O_3. Aus den Neigungswinkeln von B/RT ergeben sich die Kovolumen der gelösten Stoffe. Sie stimmen mit den Molvolumen der reinen gelösten Metalle z. T. in flüssigen, z. T. im kristallinen Zustand überein. Bei H_2O, Na_2O und P_2O_5 ist die gefundene minimale Flächenbeanspruchung je Molekel gleich der Grundfläche der betreffenden Molekeln.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Emmet, P. H. u. J. T. Kummer - Pittsburgh, Penns., **Untersuchungen über die physikalische und chemische Adsorption an Katalysatoren.** (J. Chem. Phys. **47**, 67, 1950).

Nach einer Erläuterung der Methode der Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmet und Teller durch die Adsorption von Stickstoff wird über die Untersuchung der Austauschreaktionen $^{14}N_2 + {}^{15}N_2 = 2\,{}^{14}N\,{}^{15}N$ und $H_2 + D_2 = 2HD$ an Eisenkatalysatoren und über die Desorption von ^{14}CO—^{12}CO-Gemischen von denselben Katalysatoren berichtet.

Es ist früher behauptet worden, daß an NH_3-Katalysatoren bei 500° C kein Austausch zwischen den N-Isotopen stattfindet. Die Behauptung wird durch die Versuche der Verfasser widerlegt. Bestätigt werden dagegen Angaben, daß H_2 von metallischen Katalysatoren so fest gebunden wird, daß es auch bei 500° C nicht gelingt, ihn vollständig abzupumpen. Mit H_2 behandelte Katalysatoren wurden 16 Stunden bei 500° C abgepumpt. Nach Zufügen und Abpumpen von D_2 enthielt dieses 5 ccm H_2. Durch folgenden Versuch sollte die Frage beantwortet werden, ob die Inhomogenität der Oberfläche eines Katalysators durch aktive Punkte des Katalysators hervorgerufen oder durch die Wirkung adsorbierter Molekeln auf die Nachbarmolekeln vorgetäuscht wird: Zum Fe-Katalysator wurde zuerst so viel von radioaktivem ^{14}CO gegeben, daß nur ein Teil der Oberfläche von diesem besetzt wird. Dann wird ^{12}CO zugefügt und von —195 bis 300° C desorbiert. Falls eine feste Bindung durch aktive Punkte erfolgt, müßten die zuletzt zugefügten Molekeln zuerst entweichen. Tatsächlich zeigt die Radioaktivität der ersten Fraktion, daß mit dieser schon ^{14}CO desorbiert wird, wenn auch weniger, als dem Mengenverhältnis entsprechen würde. Zum gleichen Ergebnis führt ein gleicher, aber in umgekehrter Reihenfolge ausgeführter Versuch. Die mutmaßlichen Vorgänge bei der Bindung der CO-Molekeln durch Fe und bei deren Abgabe werden besprochen.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Ledoux, E.-Philadelphia, Pennsylvania, **Rückverteilung von Adsorbat durch Diffusion.** (J. Phys. Colloid Chem. **53**, 960, 1949).

Für die Rückdiffusion von adsorbierten Dämpfen wird eine Gleichung mit verallgemeinerten Parametern angegeben, die es gestattet, nach einem graphischen Verfahren die Konzentrationsverteilung in der Adsorptionsschicht zu ermitteln. Der Begriff der Diffusivität (diffusivity) wird erläutert und die experimentelle Ermittlung beschrieben.

H. Corte (Mannheim)

Laidler, K. J. - Washington, **Der Mechanismus einiger elementarer Oberflächenreaktionen.** (J. Phys. Colloid Chem. **53**, 712, 1949).

Anwendung der Eyringschen Methode der aktivierten Komplexe zur Absolutberechnung von Reaktiongeschwindigkeitskonstanten auf Oberflächenreaktionen. Die grundlegenden allgemeinen Formeln für die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption mit und ohne Berücksichtigung der Dissoziation des Adsorbats an der Grenzfläche werden abgeleitet, das Gleichgewicht und die Adsorptionsisotherme diskutiert. Charakteristisch ist, daß sich die aktivierten Komplexe, deren Zerfallsgeschwindigkeit die bestimmende Größe ist, im Gleichgewicht mit den Partnern des als chemische Reaktion zwischen freien Molekülen, aktiven Zentren und adsorbierten Molekülen behandelten Adsorptionsvorganges befinden, und die Verteilungsfunktion der aktivierten Komplexe gleich der der adsorbierten Moleküle ist. — Anwendung der Theorie auf die Permeation durch Grenzflächen, auf die Bildung und Rekombination von Atomen und Radikalen und auf die Überspannung führt zu Aussagen, die von der Erfahrung bestätigt werden. Quantitativ liefert die Absolutberechnung mindestens die richtige Größenordnung.

H. Corte (Mannheim)

Kahn, D. S.-Salt Lake City, Utah, **Eine logarithmische Funktion, die einen Zusammenhang zwischen Absorptionslinien und Aktivierungsenergien aufzeigt.** (J. Phys. Colloid Chem. **53**, 785, 1949).

In einer homologen Reihe organischer Verbindungen ändert sich für eine gegebene Reaktion $\log k$ (k = Geschwindigkeitskonstante) linear mit dem Dipolmoment des betr. Kohlenwasserstoffs. Eine analoge Beziehung besteht zwischen Dipolmoment und Aktivierungsenergie. Da die Aktivierungsenergie proportional zur Kraftkonstanten ist, folgt eine lineare Beziehung zwischen $\log k$ und Kraftkonstante f. Speziell für die Halogenierung von Toluol folgt

$$\Sigma (f - f_i) = KT \ln \prod (k_i / k),$$

wobei der Index i sich auf die drei möglichen aromatischen C-H-Bindungen (o, m, p) bezieht. Die gefundenen Beziehungen werden auf die Eyringsche Theorie der absoluten Geschwindigkeitskonstanten angewandt und gestatten Aussagen über den Schwingungszustand der aktivierten Komplexe und somit über den Zusammenhang zwischen Absorptionsmaximum und Aktivierungsenergie bzw. Reaktionswärme.

H. Corte (Mannheim)

Loebenstein, W. V., L. F. Gleysteen und V. R. Deitz-Washington, **Kinetische Studie der Reaktion von Kohle-Adsorbentien mit Sauerstoff.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **42**, 33/41, 1949).

Die Arbeit bezieht sich auf die Kinetik der Oxydation von Knochenkohle und anderen Kohlearten mit Sauerstoff bei 250—390° als einer Reaktion erster Ordnung. Die Resultate werden in Kurven ausgedrückt, die die Gewichtsmenge des verbrannten Kohlenstoffes pro Stunde angeben; zur Berechnung diente ein spezieller Nomograph. Zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Sauerstoffkonzentration herrschen bei konstanter Temperatur und gleichmäßiger Sauerstoffzufuhr lineare Beziehungen. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Defay, R. u. I. Prigogine, **Die Oberflächenspannung regulärer Lösungen.** (Trans. Farad. Soc. **46**, 199, 1950).

Nach Hildebrand [Solubility 190 (New York 1926)] kann die Gibbssche Adsorptionsgleichung für eine reguläre Lösung geschrieben werden:

$$(d\gamma/dx_2)\, p, T = -\Gamma_{21}\,(k\,T - 2\,a\,x_1\,x_2) : x_2 \quad (1)$$

mit $\Gamma_{21} = \Gamma_2 - \Gamma_1\, x_2/x_1$ (sog. relative Adsorption der Komponente 2 in Bezug auf 1). In der Gl. (1) bedeuten γ die Oberflächenspannung, x_1 und x_2 die Molenbrüche der Komponenten in der homogenen flüssigen Phase, Γ_1 und Γ_2 die auf eine beliebige Gibbssche Teilungsfläche bezogenen Adsorptionsdichten und a eine für die reguläre Lösung spezifische Konstante.

Unter der Annahme einer nur monomolekularen Adsorptionsschicht erhält man nach Guggenheim (Trans. Farad. Soc. **41**, 150, 1945) für die Oberflächenspannung einer regulären Lösung

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_1 + (kT/\omega)\log x_1'/x_1 - (ma/\omega)\,(x_2)^2 \\ &\quad + (la/\omega)\,[(x_2')^2 - (x_2)^2] \\ &= \gamma_2 + (kT/\omega)\log x_2'/x_2 - (ma/\omega)\,(x_1)^2 \\ &\quad + (la/\omega)\,[(x_1')^2 - (x_1)^2]\,. \end{aligned} \quad (2)$$

x_1' und x_2' sind die Molenbrüche in der Oberflächenschicht, ω ist der für beide Komponenten als gleich angenommene Flächenbedarf. l und m sind folgendermaßen definiert: z sei die Zahl der ersten Nachbarn eines Moleküls im Innern der Flüssigkeit, während es an der Oberfläche von $(l+m)\,z$ Nachbarmolekülen umgeben sei, von denen $l \cdot z$ in der Oberflächenschicht, $m \cdot z$ im Innern der Flüssigkeit liegen; es gilt somit $l + 2m = 1$. Durch Differentiation der Gl. (2) erhalten Verff. nach einigen Umformungen:

$$(d\gamma/dx_2)\, p, T = -(\Gamma_{21}/x_2)\,[k\,T - 2\,a\,(1-m)\,x_1\,x_2] \quad (3)$$

im Widerspruch zu Gl. (1). Dieser Widerspruch verschwindet, wenn man eine bimolekulare Oberflächenschicht annimmt. Die statistische Durchrechnung ergibt, daß die Zusammensetzung der unteren Schicht sich dabei nur sehr wenig von der im Innern der Flüssigkeit unterscheidet (nur um 10% der totalen Differenz zw. der Flüssigkeit und der oberen Schicht), auch ist die Korrektur an der Oberflächenspannung vernachlässigbar. Für die relative Adsorptionsdichte Γ_{21} ergibt sich aber jetzt ein Korrektionsfaktor

$$[1 + (2\,a\,m/k\,T)\,x_1\,x_2]\,,$$

so daß der Ausdruck (3) bis auf Glieder 2. Ordnung in a/kT mit der Gibbsschen Gleichung (1) identisch wird. Die angegebene statistische Methode läßt sich auch auf ein Vielschichten-Modell anwenden.

K. Neumann (Gießen)

Shartsis, L. und R. Canga-Washington, **Oberflächenspannung von geschmolzenen Zinkboraten.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **43**, 221, 1949).

Mittels der von L. Shartsis und A. W. Smock (J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 41, 1947) beschriebenen Methode („maximum pull-on-cylinder method") wird die Oberflächenspannung von Schmelzen im System $ZnO - B_2O_3$ im Bereich von 0 bis 79,5% ZnO gemessen. Im Bereich von 0 bis 53% ZnO existiert ein Gebiet mit 2 flüssigen Phasen und einer dem B_2O_3 eigenen Oberflächenspannung. Bei höheren ZnO-Gehalten steigt die Oberflächentension rasch an und zeigt ein Maximum bei 55—65% ZnO. Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung ist bei Schmelzen von 65—75% ZnO positiv, bei Schmelzen mit 79,5% ZnO negativ. Von den Schmelzen werden noch die Dichten angegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Drake, B.-Uppsala, **Studie über verschiedene Faktoren zur Lenkung der Zonentrennung bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse.** (Analytica chimica acta **3**, 452, 1949).

Die Frage der genauen Zonentrennung in der Chromatographie wird vom theoretischen und praktischen Standpunkt aus behandelt. Verf. gibt eine kritische Übersicht über die technischen Schwierigkeiten und bespricht eine Reihe von Verbesserungen und Arbeitspraktiken. So ergeben z. B. Filter, deren Länge 100 mal größer ist als ihr Durchmesser, bessere Zonentrennung als kurze und breite Filter. Verringerte Durchflußgeschwindigkeit verbessert die Zonenschärfe. Die Ausdehnung der Analyse über 24 Std. hinweg liefert also bessere Resultate als eine rasch durchgeführte Analyse.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

II. Film- und Fadenforschung

Pouradier, J., **Viskosität von Oberflächenfilmen von Gelatine.** (J. Chim. Phys. **46**, 627, 1949).

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Gelatine-Oberflächenfilmen hängen von der Bildungsweise derselben ab; es werden in der Arbeit monomolekulare Filme, erzeugt durch oberflächliche Ausbreitung von Gelatine auf reinem Wasser, sowie mehrfachmolekulare Adsorptionsschichten an der Oberfläche von Gelatine-Lösungen untersucht. Die Messung der Viskosität in der Oberfläche erfolgt mittels eines Torsionspendels, die Druckmessung in der Oberfläche mittels eines Tensiometers nach Dognon-Aribat.

Die durch Ausbreitung auf Wasser erzeugten Filme zeigen kurz nach ihrer Herstellung Newtonsche Viskosität. Infolge Alterung nimmt die Viskosität mit der Zeit zu, während bei konstanter Fläche der Druck unverändert bleibt. Die Viskosität steigt mit wachsendem Druck stark an; oberhalb eines bestimmten Oberflächen-Druckes tritt nach einiger Zeit Gel-Bildung ein, die bei Entspannung des Filmes zurückgeht.

Oberflächenfilme von Gelatine-Lösungen zeigen Newtonsche Viskosität, die wesentlich größer ist als im Falle der durch Ausbreitung erzeugten Oberflächenfilme. Gelbildung in der Oberfläche wird nicht festgestellt. Diese Filme sind mehrfachmolekular und wenig geordnet.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Buinow, N.N., N.W. Demenew, A.S. Schur u. G.G. Fjodorowa-Moskau, **Untersuchung der Struktur der auf der Oberfläche von wäßrigen Metallsalzlösungen mit gasförmigen Reduktionsmitteln erhaltenen Metallfilme. 1. Mitteilung: Struktur der Platinfilme.** (Kolloidny Shurnal **11**, 5, 289, 1949, russ.).

Durch elektronenmikroskopische und elektronographische Untersuchung der chemisch auf der Oberfläche von Lösungen erhaltenen Platinfilme und die gravimetrische Bestimmung ihrer Dicke wird gezeigt, daß ihre Struktur mit der Reduktionsdauer sich ändert. Im Anfangsstadium werden Filme aus einzelnen Elementarkristallen, bei längerer Reduktionsdauer aus Aggregaten bestehende dickere Filme erhalten. In allen Fällen sind sie porös und bestehen aus Aggregaten verschiedener Größe. Die Aggregate besitzen eine außerordentlich entwickelte Oberfläche und entstehen durch Koagulation der Elementarkristalle. Bei langandauernder Reduktion sehen sie dem Platinschwamm ähnlich. Die Koagulation erfolgt orientiert. Die stereoskopischen Aufnahmen zeigen die Bildung der Filme nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in einiger Tiefe. Elektronographisch ist eine Kristallorientierung gegen die Oberfläche nicht zu beobachten. Die Struktur der chemisch erhaltenen Platinfilme ist der Struktur der Rauchanflüge der Metalloxyde ähnlich. Die Ähnlichkeit der Aggregate und Kristalle zeigt die Ähnlichkeit der die Aggregation und die normale Kristallisation bewirkenden Kräfte. Neben kleinen gibt es auch sehr große Aggregate mit Raumanordnung. Die obere Größengrenze der die dünnen Filme bildenden kleinsten Elementarkristalle ergibt sich elektronenmikroskopisch zu 30 Å. Die elektronographisch bestimmte Durchschnittsgröße der Metalle beträgt 60—80 Å. Die Filme über 90 Å bestehen vorwiegend aus flachen Aggregaten von 0,5—1,0μ. Ein merklicher Einfluß der Filmdicke auf die Kristallgröße besteht nicht. Die für die Elektronen durchlässigen Filme des Anfangsstadiums bestehen aus sehr kleinen Kristallen, denen elektronendurchlässige große Aggregate beigemengt sind. Die großen Aggregate neigen zur Kettenbildung. Oberhalb 120 Å bilden sie den Hauptbestandteil des Films.

Lebtag (Berlin)

Staudinger, H.-Freiburg/Br. **Über die röntgenographische und viskosimetrische Kettenlänge von Fadenmolekülen.** (Makromol. Chem. **4**, 289, 1950).

Wie an zahlreichen Beispielen gezeigt wird, sind die Viskositätszahlen Z_η von Karotinoiden sowie von Verbindungen mit aromatischen und vielgliedrigen Ringen meist größer als die nach dem Viskositätsgesetz berechneten. Die Verhältnisse werden eingehend diskutiert; die Abweichungen werden auf eine Versteifung der Fadenmoleküle in den genannten Verbindungen zurückgeführt. Ist diese Annahme zutreffend, dann muß die viskosimetrische Länge der n-Paraffine und ihrer Derivate in Lösung wesentlich geringer als die röntgenographische Länge im festen Zustand sein. Bei makromolekularen Polyvinylverbindungen, bei denen die Kettengliederzahl nach osmotischen Messungen meist größer ist als die aus den Z_η-Werten berechneten, muß eine noch stärkere Verkürzung der viskosim. Länge angenommen werden. Das einfache Viskositätsgesetz ist nur für Stoffe mit steifen Fadenmolekülen gültig.

H. Leugering (Kelheim/D.)

III. Kolloidforschung

Sadron, Ch.-Straßburg, **Beziehung zwischen Viskositätszahl hochpolymerer Lösungen, Polymerisationsgrad und Temperatur.** (J. Polymer Sci. **3**, 812, 1948).

Eine statistische Behandlung der Bewegung von Fadenmolekülen im Schwerkraftfeld unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittel enthält die Kuhnsche Statistik der frei rotierenden Ketten als Grenzfall. Für die Beziehung $[\eta] = KN^a$ ($[\eta]$ = Viskositätszahl, N = Polymerisationsgrad, K und a = Konstante) ergibt sich eine Abhängigkeit des Exponenten a von N mit $a = 2$ für kleines N und $a = 0{,}5$ für $N \to \infty$. Auch die Temperaturabhängigkeit von η läßt sich nach dieser Theorie behandeln, wobei gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wird. Besonders die Theorie der Ersatzpartikel erlaubt eine explizite Durchführung der statistischen Ansätze

H. Corte (Mannheim)

Evans, M.G., J. Gergely und E.C. Seaman-Leeds, **Faktoren, die die Aktivierungsenergie von Reaktionen beeinflussen, an denen Doppelbindungen und Radikale beteiligt sind.** (J. Polymer Sci. **3**, 866, 1948).

Die Reaktionsfähigkeit von Radikalen und Monomeren läßt sich (a) mit Termen der Bindungs- und Abstoßungsenergien zwischen den Reaktionszentren, (b) durch die Resonanzenergie der reagierenden Radikale beschreiben. Die Reaktionswärme läßt sich ausdrücken als Differenz der Resonanzenergien im Anfangs- und Endzustand. Substituierte Gruppen wirken durch Änderung der Ladungsverteilung und durch sterische Effekte, die beide den elektrophilen Charakter des Reaktionszentrums und damit die Wechselwirkung beeinflussen (induktiver Effekt). Außerdem beeinflussen sich noch die π-Elektronen des Substituenten und die des gesamten Moleküls (Mesomerie- oder Resonanzeffekt).

H. Corte (Mannheim)

Walling, Ch. und F.R. Mayo-Passaic, N.J., **Eine Bemerkung zum „Alternierungseffekt" bei der Kopolymerisation.** (J. Polymer Sci. **3**, 895, 1948).

Es wird darauf hingewiesen, daß das Verfahren von Alfrey und Price zur Berechnung des Polymerisationsvermögens mit Hilfe der sog. Q- und e-Werte eine starke Abhängigkeit der Polymerisationsfreudigkeit, speziell des Ausdrucks $r_1 r_2 = \exp -(e_1 - e_2)^2$ für die Neigung zu alternierender Kopolymerisation, von der DK des Lösungsmittels liefert. Dies wird durch die Erfahrung nicht bestätigt, so daß eine Revision des Begriffs der zu verwendenden Dielektrizitätskonstanten notwendig erscheint.

H. Corte (Mannheim)

Pals, D.T.F. und J.J. Hermans-Groningen, **Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Na-Pektinat in Lösungen von NaCl.** (J. Polymer Sci. **3**, 897, 1948).

Die spez. Viskosität von Lösungen von Na-Pektinat in NaCl-Lösungen hat ein Maximum, wenn die Äquivalentkonzentration der Ionen des Hochpolymeren gleich der der Ionen im Lösungsmittel ist. Die dadurch erschwerte Extrapolation auf $c = 0$ kann aber doch noch gut durchgeführt werden, wenn der Anstieg der η_{sp}-c-Kurve proportional $[\eta]^2$ gesetzt wird. Die Berechtigung hierzu folgt aus der Abhängigkeit der Viskositätszahl von der gesamten ionalen Konzentration.

H. Corte (Mannheim)

Jury, S. H. und R. C. Ernst-Louisville, Kentucky, **Die ersten näherungsweisen Bedingungen für die Bildung flüssiger Kristalle in Lösung.** (J. Phys. Colloid Chem. **53,** 609, 1949).

Aus Messungen der Dampfdrucke und Dichten von wäßrigen Lösungen zweier Farbstoffe: Naphtholgelb S (N) und Amaranth (A) läßt sich die Existenz zweier Phasenumwandlungspunkte für N und eines solchen Punktes für A erkennen. Es ist anzunehmen, daß außer der isotropen Lösung noch flüssig-kristalline Phasen im Gleichgewicht mit der isotropen Lösungsphase auftreten. An einigen Beispielen aus der Literatur wird dieser Sachverhalt erläutert und der Versuch gemacht, speziell die Konzentration am Umwandlungspunkt nach der Debye-Hückelschen Theorie zu berechnen. Für Seifenlösungen wird eine Abhängigkeit der Umwandlungskonzentration von der Kettenlänge hervorgehoben.

H. Corte (Mannheim)

Beu, K. E.-Bartlesville, Oklahoma, **Röntgendiagramme von gestecktem Tieftemperatur-Polybutadien mit Molybdän-, Kupfer- und Chromstrahlung.** (J. Polymer Sci. **3,** 801, 1948).

Gestrecktes, kristallisiertes Polybutadien, bei —20° C polymerisiert, zeigt, besonders bei der Wellenlänge der Cu- und Cr-Strahlung, ein detailliertes Schichtliniendiagramm, das für Strukturanalysen wertvoll ist.

H. Corte (Mannheim)

Voet, A.-New York, **Molekulare Wechselwirkung in hochpolymeren Lösungen.** (J. Phys. Colloid Chem. **53,** 597, 1949).

Die Dielektrizitätskonstanten von Lösungen von Polystyrol und Polyisobutylen in Toluol sind bis zu einer kritischen Konzentration c_{kr} konstant und steigen dann steil mit der Konzentration an. c_{kr} wird mit steigendem Molekulargewicht niedriger, wird aber durch Einwirkung einer Schubspannung stets erhöht, d. h. die DK wird bei Einwirkung einer Schubspannung erniedrigt und steigt nach Unterbrechung des Schubs im Laufe einer mit dem Mol-Gew. wachsenden Zeit auf den Ruhewert an. Bei der gleichen c_{kr} erfolgt im rheologischen Verhalten der Übergang vom Newtonschen zum plastischen Fließen. Eine Untersuchung dieser Symbasie führt zu der Auffassung, daß unterhalb c_{kr} die Moleküle frei beweglich, oberhalb c_{kr} in geringem Umfang assoziiert sind, und zwar umso stärker, je höher cet. par. das Mol-Gew. ist.

H. Corte (Mannheim)

Rowen, J. W. und R. Simha-Washington, **Wechselwirkungen von Polymeren und Dämpfen.** (J. Phys. Colloid Chem. **53,** 921, 1949).

Die Adsorptionstheorie von Brunauer, Emmett und Teller liefert für die Adsorptionsisotherme von Dämpfen an Hochpolymeren Formeln, die als Verallgemeinerungen der Langmuirschen Gleichung aufgefaßt werden können. Sie gelten nur bei geringen Partialdrucken des adsorbierten Dampfes. Für den Fall höherer Partialdrucke wird von den Verff. eine Vorstellung entwickelt, nach der in diesem Gebiet die Adsorption einem Lösungsvorgang gleichkommt. Die resultierenden Formeln enthalten einen Löslichkeitsterm mit Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie als charakteristischen Parametern sowie einen Elastizitätsterm (im Zusammenhang mit der eintretenden Quellung), in dem der Elastizitätsmodul auftritt. Vergleich mit dem Experiment ergibt gute Übereinstimmung im Gebiet höherer Dampfdrucke und die Möglichkeit zur Berechnung von Verdünnungswärme und -entropie.

H. Corte (Mannheim)

Melville, H. W. und L. Valentine-Birmingham, **Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei der Polymerisation des Styrols.** (Trans. Faraday Soc. **46,** 210, 1950).

Die Photopolymerisation von Styrol (bei 10^{-4} mm Hg) läuft für exakte, dilatometrische Untersuchungen zu langsam ab (bei 25°: 0,2—0,3% pro Stunde; Aktivierungsenergie bei 50°: $4{,}1 \pm 1{,}5$ kcal). Daher wird die mit Benzoylperoxyd photosensibilisierte Polymerisation ausgewertet: die Geschwindigkeit ist proportional zur Quadratwurzel der Katalysatorkonzentration und der Lichtintensität, fällt aber mit der Zeit langsam ab. Eingehende Untersuchungen erbrachten, daß dieser Effekt nur auf eine teilweise wirksame Zersetzung des Katalysators zurückzuführen ist und nicht auf Verunreinigungen mit einem schneller zerfallenden Katalysator, auf Sauerstoff oder optische Einflüsse, wie z. B. interne Filterwirkung. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Polymerisation werden durch kombinierte Auswertung der Messungen der Lebensdauer (mittels einer verbesserten Sektormethode für intermittierendes Licht) und des Polymerisationsgrades (osmotisch) bestimmt. Die Koeffizienten für das Kettenwachstum (k_p), den Abbruch (k_t) und die Übertragung (k_f) bei 30° betragen: $k_p = 51{,}9$; $k_t = 1{,}05 \cdot 10^7$; $k_f = 1{,}66 \cdot 10^{-3}$ (l. Mol^{-1} sec^{-1}). Diese Werte werden kritisch mit denen anderer Autoren verglichen. Die wahrscheinlichsten Werte bei 25° sind: $k_p = 39{,}5 \pm 5$; $k_t = (7{,}9 \pm 2{,}0) \cdot 10^6$ und $k_f = (1{,}1 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}$. Die Koeffizienten scheinen von der Länge der polymeren Kette unabhängig zu sein. Anschließend wird die Frage diskutiert, ob polymere Radikale disproportionieren oder zusammentreten. Dabei wird einer Disproportionierung der Vorzug gegeben. Aus einer Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten von 5 verschiedenen Monomeren (Literaturdaten) wird auf die Reaktionsfähigkeit freier Radikale geschlossen. Da alle Werte für k_p, k_t und k_f in der Reihenfolge Acrylsäurebutylester, Styrol, Methacrylsäuremethylester, Vinylazetat und Vinylchlorid steigen, scheint die Reaktionsfähigkeit des jeweiligen Radikals der bestimmende Faktor bei den Teilreaktionen zu sein. Dies überrascht hinsichtlich der Übertragungsreaktion, da für diese die Festigkeit der C-H-Bindung ausschlaggebend sein müßte, welche sich bei verschiedenen Monomeren nicht ändern dürfte.

R. Schäff (Frankfurt-M-Höchst)

Haward, R. N.-Manchester, **Die Kettenabbruchreaktion von Biradikalen in polymerisierenden Systemen.** (Trans. Faraday Soc. **46,** 204, 1950).

Es wird die Möglichkeit eines Kettenabbruchs infolge einer Reaktion zwischen den Enden eines polymeren Biradikals, das durch Öffnen einer Doppelbindung eines monomeren Moleküls und beiderseitiges Kettenwachstum entstanden ist, diskutiert. Für die Styrolpolymerisation wird das Verhältnis einer solchen biradikalen zu einer bimolekularen Abbruchreaktion (Disproportionierung und Rekombination) unter Anwendung des Kuhnschen statistischen Fadenmolekülmodells und entsprechender

Auswertung von Literaturdaten errechnet. Darnach tritt die biradikale Abbruchreaktion viel häufiger ein als die bimolekulare. Wenn aber langkettige Biradikale wirklich vorkommen und polymerisieren, dann müßte die augenblickliche Vorstellung über die statistische Kette in Lösung eine Berichtigung erfahren.

R. Schäff (Frankfurt-M-Höchst)

Tiselius, A.-Upsala, **Adsorptionstrennung durch Aussalzen.** (Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi **B 26,** Nr. 1, 1948).

Proteine und andere Substanzen, die mit hohen Konzentrationen von Neutralsalzen durch Aussalzwirkung gefällt werden können, werden oftmals schon in Salzlösungen von wesentlich niederer Konzentration als zur Aussalzung notwendig von solchen Stoffen stark und reversibel adsorbiert, welche in salzfreien Lösungen keine oder nur geringe Neigung dazu zeigen. Als Beispiele solcher Adsorptionsanalysen werden die Adsorption von Eieralbumin an SiO_2-Gel bei Gegenwart von Ammoniumsulfatlösung und von Phycoerythrin (Keramin) an Filterpapier bei Gegenwart von Ammoniumsulfat oder Ammoniumphosphat gegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Cole, C. V. u. M. L. Jackson-Madison, Wisc., **Kolloide Dihydroxo-Dihydrophosphate von Aluminium und Eisen mit kristallinem Charakter, festgestellt durch Elektronen- und Röntgenstrahlenbeugung.** (J. phys. coll. Chem. **54,** 128, 1950).

Die Untersuchung erstreckt sich auf die im p_H-Bereich von 2—8 gefällten Al- und Fe-Phosphate bzw. deren Mischungen. Obgleich die frisch gefällten Phosphate röntgenamorph sind, geben sie doch deutliche elektronenmikroskopische Aufnahmen: hexagonale Täfelchen von 1—5 μ Durchmesser und 0,5—1 μ Dicke. Durch längere Behandlung der Fällung bei 90° erhält man größere Kriställchen, die dann auch Röntgeninterferenzen geben. Bei p_H 3,8 entsteht als Al-Phosphat überwiegend Variscit $Al(OH)_2H_2PO_4$ [$= AlPO_4 \cdot 2H_2O$], bei p_H 5,5 überwiegend Sterrettit $(Al(OH)_2)_3HPO_4 \cdot H_2PO_4$ [$= 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 9H_2O$]. Als Eisenphosphat entsteht zwischen p_H 2—5 Strengit $Fe(OH)_2H_2PO_4$. Die Tatsache, daß die Niederschläge selbst bei Zimmertemperatur kristallin sind (obgleich röntgenamorph!) ist für die Beurteilung der Fixierung von Phosphaten in Böden äußerst wichtig; denn die gewählten Versuchsbedingungen entsprechen den natürlichen Bodenreaktionen weitgehend.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schauenstein, E. und I. Schober-Graz, **Über die Vorgänge beim Kochen von Leinöl (Ergebnisse kryoskopischer, viskosimetrischer und absorptionsspektrographischer Messungen).** (Österr. Chemiker-Ztg. **50,** 2, 1949).

In den Anfangsstadien, bis zu einer Kochzeit von 12 Std., findet im Leinöl die Polymerisation vorwiegend zwischen doppelt konjugiert-ungesättigten Säureketten desselben Glyceridmoleküls statt, und erst von da an verläuft sie intermolekular und führt zu einer entsprechenden Molekelvergrößerung. Im Endzustand ist das Öl dimer. Durch geeignete Katalysatoren ist es möglich, die Geschwindigkeit der beiden Teilvorgänge zu variieren, sodaß Öle mit wesentlich höherem Gehalt an konjugierten Fettsäuren erhalten werden, wobei die Katalysatoren auch die Viskosität des Öls variieren.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Haute, W. E. jr.-Ames, Iowa, **Das Verhalten des Systems Al_2O_3—H_2O.** (J. phys. coll. Chem. **54,** 142, 1950).

Diese Arbeit schließt sich unmittelbar an die grundlegenden Versuche von O. Ruff (Z. anorg. Ch. **133,** 193, 1924) über die Plastizität von Oxydsuspensionen an. Saure Suspensionen von feingemahlener geschmolzener Tonerde zeigen eine positive Aufladung der festen Teilchen, weil diese Wasserstoffionen adsorbieren. Im alkalischen Medium sind die Al_2O_3-Teilchen infolge der Ausbildung einer diffusen Doppelschicht negativ geladen. Bei der Ausführung der Viskositätsmessungen ergab sich, daß solche Messungen nur mit Suspensionen bis zu einem spez. Gewicht von 2,65 möglich sind, wenn naßgemahlene Tonerde verwendet wurde. Suspensionen mit höherem spez. Gewicht zeigen bei den Messungen im Rotationsviskosimeter so starke thixotrope Erscheinungen (dilatancy), daß Messungen nicht mehr möglich sind. Bei Suspensionen mit trocken gemahlener Tonerde treten diese Störungen jedoch selbst bei Suspensionen mit dem spez. Gewicht 3,05 nicht auf. Die Viskosität fällt im sauren Medium mit steigendem p_H zunächst schwach ab, steigt zwischen p_H 5 und 6,5 sehr stark an, erreicht bei etwa p_H 7 ein Maximum und sinkt im stärker alkalischen Gebiet wieder auf etwa den Anfangswert ab. Weitere Untersuchungen beziehen sich auf die Plastizität von Al_2O_3-Schlickern verschiedener Dichte und auf das Sedimentvolumen von verdünnten Al_2O_3-Suspensionen bei verschiedenen p_H-Werten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Donnet, J. B., H. Zbinden, H. Benoit u. a.-Straßburg, **Hydrodynamische und optische Messungen an einem V_2O_5-Sol.** (J. Chim. Phys. **47,** 52, 1950).

An einem praktisch monodispersen V_2O_5-Sol, dessen Teilchendimensionen mit dem Elektronenmikroskop ermittelt werden, bestimmen Verff. Viskosität, Diffusionskoeff., Sedimentationsgeschw., Strömungsdoppelbrechung und Kerr-Effekt.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der hydrodyn. Gesetze auf dieses Sol werden die Dimensionen des hydrodyn. äquivalenten Rotationsellipsoides aus den Messungen berechnet und mit den elektronenoptisch ermittelten Daten verglichen. Die Übereinstimmung ist gut. Lediglich der Rotationsdiffusionskoeff. weist eine noch ungeklärte Anomalie auf.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Krieble, J. G. und J. G. Whitwell-Textile Res. Inst. University Princeton, N. J., **Die Viskosität Newtonscher, pseudoplastischer und dilatanter Flüssigkeiten.** (Text. Res. J. **19,** 253, 1949).

Das Fließverhalten von Flüssigkeiten, die den Bedingungen gehorchen, daß der log der Schergeschwindigkeit dem log der Schubspannung proportional ist, läßt sich durch zwei Konstante ζ und Z beschreiben, indem Verff. das Fließgesetz in der Form $dU/dR = 1/\zeta \cdot S^z$ schreiben. ζ wird viscosity-counterpart genannt. Für dilatante, Newtonsche, pseudoplastische Flüssigkeiten ist $Z \lessgtr 1$. Durch Integration ergibt sich eine verallgemeinerte Form des Poiseuilleschen Gesetzes.

Bezieht man ζ auf η_0, die Viskosität des Lösungsmittels, dann hat man, indem man $(\zeta/\eta_0 - 1)/c \cdot$ gegen die Konzentration c aufträgt, eine von der Schubspannung unabhängige Methode zur Bestimmung der Viskositätszahl.

Leugering (Kelheim/D.)

Gralén, N. und M. Kärrholm-Gothenburg (Schw.), **Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Traganthgummi-Lösungen.** (J. Coll. Sci. **5**, 21, 1950).

Sedimentationskonstanten (nach Svedberg), Diffusionskonstanten, Molmassen, Viskositäten, Molekelabmessungen von verschiedenen Traganthgummi-Präparaten usw. wurden eingehend bestimmt.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Prasad, M. und K. D. Venkateska Doss.-Chem. Labor., Royal Inst. of Science Bombay, Ind., **Lichtstreuung während des Verlaufs der Gelbildung.** (J. coll. Sci. **4**, 349, 1949).

An drei Geltypen wird der Verlauf der Gelbildung mittels der Lichtstreuungsmethode systematisch untersucht. Unter Anwendung der Methode des „natürlichen Hintergrundes" werden die Depolarisationsfaktoren bestimmt; die Lichtintensität wird photoelektrisch gemessen.

Bezüglich des Verlaufs der Gelbildung unterscheiden sich die drei Systeme wie folgt:

1. Die Trübung nimmt zu: die Teilchen wachsen, wobei sie zunehmend anisotrop werden und sich zusammenlagern.
2. Die Trübung bleibt konstant: Zahl, Größe und Anisotropie der Teilchen bleiben während der Gelbildung, die durch Hydration bewirkt wird, unverändert.
3. Die Trübung nimmt ab: die zu Anfang zu größeren Aggregaten zusammengelagerten anisotropen Teilchen zerfallen in kleinere isotrope Bruchstücke. Die Gelbildung erfordert längere Zeit.

Leugering (Kelheim/D.)

Mack, C., **Eine Theorie der anormalen Viskosität und Elastizität.** (J. coll. Sci. **4**, 343, 1949).

Plastische Systeme sind disperse Systeme mit starren oder beweglichen Molekülen. Infolge sterischer Hinderung der dispergierten Teilchen tritt mit wachsender Konzentration steigende Orientierungsbehinderung auf, die mit zunehmender Abweichung von der Kugelgestalt der Teilchen anwächst. Es wird angenommen, daß ein Teil der Moleküle unter dem Einfluß sterischer Hemmungen an gewisse Lagen gebunden ist. Die Verteilung der nicht lokalisierten und der lokalisierten Moleküle wird mit der Verteilung Ordnung-Unordnung verglichen und eine einfache Beziehung für η angegeben. Die Eigenschaften plastischer und elastischer Systeme werden an Hand dieser Vorstellungen in großen Zügen diskutiert.

Leugering (Kelheim/D.)

Oldroyd, J. G.-Courtaulds Ltd. Res. Labor Maidenhead, Berks. (Engl.), **Deutung gemessener Druckgradienten bei laminarer Strömung nicht-Newtonscher Flüssigkeiten durch Röhren.** (J. coll. Sci. **4**, 333, 1949).

Eine eingehende rheologische Betrachtung der laminaren Strömung unter Berücksichtigung des Wandeinflusses wird durchgeführt. Anomales Fließverhalten nicht-Newtonscher Flüssigkeiten in Wandnähe läßt sich feststellen, indem man die durch das Poiseuillesche Gesetz gegebene scheinbare Fluidität gegen die reziproke Schubspannung $1/\tau_R$ am Rande der Kapillaren aufzeichnet. Ein Wandeffekt deutet sich an, wenn für verschiedene Kapillarradien verschiedene Kurven erhalten werden. Der Wandeffekt kann durch einen Gleitungskoeffizienten beschrieben werden, der von τ_R abhängt.

Leugering (Kelheim/D.)

Allina, A.-Piesting, **Über die Kristallisation von Kolophonium und Rohbalsam.** (Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 33, 1949).

Es werden die Unterschiede zwischen normalem Kolophonium und „kristallisiertem" Harz besprochen und die Bedingungen angegeben, unter denen Neigung zur Kristallisation besteht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bier, G., **Über die Viskosität von verzweigten Verbindungen.** (Z. makromol. Chem. **4**, 124, 1949).

Zur Charakterisierung polymeranaloger und verzweigter Moleküle in Lösung wird anstelle der Viskositätszahl $Z_\eta = \lim \eta sp/c$ (c = Gramm/Liter) die Größe $Z_\eta \cdot M$ (M = Molekulargewicht) vorgeschlagen. Beide Zahlen werden für eine größere Anzahl niedermolekularer Modellsubstanzen in Tabellen gegenübergestellt, wobei sich herausstellt, daß Esterseitenketten die Viskosität stärker erhöhen als gleichlange Paraffinseitenketten. Mit zunehmender Länge der Seitenkette werden die Unterschiede in der Wirkung geringer.

Eine empirische Beziehung zwischen molarer Viskositätszahl und Struktur verzweigter Moleküle wird diskutiert. Leugering (Kelheim/D.)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Kratz, L.-Landshut, **Wirkungsweise und Theorie der Glaselektrode.** (Glastechn. Ber. **23**, 35, 1950).

Die bisher entwickelten Theorien befriedigen nicht. Der Verfasser zeigt die bisher meist vernachlässigte Bedeutung der chemischen Wechselwirkung zwischen Glas und Lösung auf. Es werden zwei der Wirkung nach grundsätzlich verschiedene Arten des Glasangriffes unterschieden: 1. durch Wasser und verdünnte Säuren (Austausch der ionenmäßig gebundenen Basen gegen Bestandteile der Lösung), 2. durch Laugen (Zerstörung des Glasnetzwerkes infolge Sprengung der Sauerstoffbrückenbindungen zwischen den Si-Atomen und Bildung wasserlöslicher Silikate). Geschwindigkeitsbestimmend sind: im ersten Falle Diffusionsvorgänge, im zweiten Falle chemische Reaktionen zwischen Flüssigkeit und Glasphase. Die Grenzen für gewisse theoretische Vorstellungen sind jeweils durch Änderungen im Mechanismus der Wechselwirkung bestimmt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Mikrochemischer Kongreß in Graz, 1950 (Österr. Chem.-Z. **51**, 94, 1950). $2\frac{3}{1}/_2$ Seiten.

In einer Auswahl von Kurzreferaten (Vorberichte) wird der gegenwärtige Stand der Mikrochemie umrissen, die auf dem ersten internationalen mikrochemischen Kongreß — an der Wirkungsstätte von Emich, Molisch und Pregl — in 113 Vorträgen behandelt wurden.

L. Hock (Marburg/L.)

Masch, L. W.-Hamburg, **Die Molekulardestillation im Laboratorium und in der Technik.** (Chemie-Ingenieur-Technik **22**, 141, 1950). 6 Seiten.

Die geschichtliche Entwicklung des Verfahrens wird einleitend behandelt, um darauf Anwendungen aus der organischen Chemie, z. B. bei der Gewinnung von Vitamin A und D aus Lebertran, folgen zu lassen.

L. Hock (Marburg/L.)

Stackelberg, M. v.-Bonn, **Zur Deutung der polarographischen Maxima. Der „Austauscheffekt".** (Naturwiss. **37,** 68, 1950). 1 S.

Die vorliegende Deutung der Maxima (Strömung und überhöhte Stromstärke) und ihr Abbruch bei steigender Abscheidespannung macht bisherige Zusatzannahmen entbehrlich. In der Nähe der Tropfenoberfläche soll reduzierbarer Stoff (Depolarisator) in merklicher Konzentration vorhanden sein; durch elektro-neutralen Austausch können dann Leitsalzkationen gegen solche des Depolarisators ersetzt werden. Der Abbruch der Maxima erfolgt durch einen weiteren Mechanismus während der Tropfenablösung, indem dabei die Spannung abfällt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Turba, F. und H. J. Enenkel-Mainz, **Elektrophorese von Proteinen in Filterpapier.** (Naturwiss. **37,** 93, 1950). 1 S.

Mit Pufferlösung getränktes Filterpapier wird in Feuchtkammer derart ausgespannt, daß die Enden in gleichen Puffer tauchen; nach Auftragen des Proteingemisches werden 110 V Gleichstrom angelegt und die getrennten Fraktionen qualitativ auf verschiedene Weise nachgewiesen und quantitativ retentiographisch ausgewertet oder kolorimetrisch bestimmt. [Direkte Messung der Elektrophoresegeschwindigkeit wegen kathodisch gerichteter Elektroosmose allerdings unmöglich.] Wichtig ist die Auswahl des Puffers. Die Abänderung des Verfahrens mittels Filterpapiersäule hat sich für verteilungschromatographische Aufgaben bewährt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Newman, S. B., E. Borysko u. M. Swerdlow-Washington. **Eine neue Methode der Ultramikrotomie.** (J. Res. Nat. Bur. Stand **43,** 183, 1949).

Zur Herstellung von biologischen Präparaten, die zur Verwendung bei der Elektronenmikroskopie dienen sollen, wurde als Einbettungsmittel monomeres n-Butyl-Methakrylat als geeignet befunden, das die Herstellung äußerst gleichmäßiger Schnitte gestattet. Starke Kontrastwirkung und plastische Bildwirkung sind die wesentlichen Vorteile dieses Verfahrens. Mikrotomtechnik und -Arbeitsweise werden beschrieben und ihre Brauchbarkeit in einer größeren Anzahl schöner elektronenmikroskopischer Aufnahmen unter Beweis gestellt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gast, Th.-Klausenmühle üb. Bensheim/Bergstr., **Elektrische Feinmessung an Kunststoffen.** (Kunststoffe **40,** 121, 1950). $3^3/_4$ Seiten.

Es werden neue, insbesondere automatisch arbeitende Meßverfahren zur Bestimmung von Kapazität, dielektrischem Verlustfaktor und Gleichstromwiderstand mitgeteilt, nebst Schaltschemen in Diagrammen.

L. Hock (Marburg/L.)

Wittenberger, W.-Bofors (Schweden), **Graphische Ermittlung der pH-Werte von Entwicklungsflotten.** (Melliand Textilber. **31,** 359, 1950). $1^1/_2$ S.

Anleitung zum Gebrauche eines Nomogramms, das pH-Werte von reinen und gepufferten Lösungen von Säuren und Basen abzulesen gestattet, z. B. $CH_3\,COO \cdot H$ und $CH_3COO \cdot Na$.

L. Hock (Marburg/L.)

Wotiz, J. H. und F. A. Miller-Pittsburg, Pa., **Die infraroten Spektren einer Anzahl isomerer normaler Azetylenverbindungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **71,** 3441, 1949).

Die infraroten Spektren von 28 normalen Azetylenverbindungen und 4 normal substituierten Heptanen wurden dargestellt. Die Intensität des $-C{\equiv}C-$ Bandes variiert stark. Sie ist am größten bei endständiger $-C{\equiv}C$-Bindung, aber kaum sichtbar, wenn diese sich 3 oder mehr Stellen vom Ende entfernt befindet.

K. Steiner (Dachau)

Toms, B. A.-Maidenhead, Berks., **Auffindung eines Wandeffektes bei laminarer Strömung eines linear-polymeren Stoffes.** (J. Coll. Sci. **4,** 511, 1949).

An Lösungen von Polymethylmethacrylat in Monochlorbenzol werden in einer einfachen Apparatur Strömungsversuche in Metallkapillaren verschiedener Länge und Weite durchgeführt. Strömungsgeschwindigkeit u und Schubspannung τ an der Kapillarwand werden über einen großen Bereich von τ sorgfältig ermittelt und nach der Methode von Schofield und Blair sowie der Methode von Oldroyd ausgewertet. Nach der ersten Methode ergibt sich für Lösungen mit mehr als 2,5 g/l anomales Fließverhalten in Wandnähe, das durch eine Größe σ_0 ausgedrückt wird. Nach der zweiten Methode wird bei Konzentrationen von 5 u. 10 g/l ein Gleitungskoeffizient ξ ermittelt, der mit wachsendem τ zunächst sehr stark zunimmt, dann aber sehr bald einem Grenzwert ξ_1 zustrebt. Die ξ_1 u. σ_0-Werte sind einander gleich. Trotz endlicher Werte von ξ_1 u. σ_0 ist die Hauptströmung laminar.

Mit steigender Konzentration an polymerer Substanz sinkt die kritische Reynoldsche Zahl; der Übergang zur turbulenten Strömung erstreckt sich über einen größeren Bereich von u.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Tuwiner, S. B. u. S. Korman-Phelps Dodge Corp. Laurel Hill; N.Y., **Einfluß vorbereitender Behandlung auf die Flotation von Kupferglanz.** (Mining Engineering Transact. **187,** 226/38, 1950).

Die Oberfläche von Kupferglanz wird in einem Medium von Kalkwasser bei p_H 10,5 bei Gegenwart eines Sammlers (K-Butylxanthat oder Reagens 208) wasserabweisend. Dieser Vorgang ist abhängig von der Ausbildung einer mehr oder weniger dicken Flüssigkeitshülle um die festen Teilchen, wobei die Dicke dieser Schicht wiederum von der Rührgeschwindigkeit abhängt. Die dazu benötigte Konzentration des Sammlers ist bei Abwesenheit von Sauerstoff bzw. von Luft gering und außerdem abhängig von der Dicke der Flüssigkeitsschicht um die Teilchen. Es wird gezeigt, daß Diffusionsprozesse bei der Ausbildung eines solchen Systems maßgebend sind. Bei Abwesenheit von Sauerstoff genügen geringste Mengen von Na_2S, um die Hydrophobie der Teilchen zu verhindern. Sowohl Sauerstoff als auch Na_2S verhalten sich also unter den gegebenen Bedingungen als Drücker. Bei gleichzeitiger Gegenwart beider ergeben sich besondere Verhältnisse, die im einzelnen erörtert werden. Da hierbei die Oxydationswirkung des Sauerstoffes eine besondere Rolle spielt, wird in weiteren Abschnitten der Arbeit die Oxydation von Na_2S an der Oberfläche des Kupferglanzes als elektrochemischer Vorgang und die Oxydation von Na_2S in der Lauge eingehend behandelt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dean, R. B., **Eine neue Anordnung zur Messung der Diffusion in Lösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3127, 1949).

Bei der auf dem Prinzip der Totalreflektion beruhenden, insbesondere von Zuber entwickelten Mikromethode zur Messung der Diffusion in farblosen Lösungen treten infolge Verwendung eines Schiebermechanismus zur Auslösung der Diffusion Anfangsstörungen durch Vermischung auf. Verf. sucht diesen Nachteil durch folgende Anordnung zu vermeiden: An einer Seite eines 60°-Prismas befindet sich eine in zwei Hälften unterteilte Glaskammer. Die dem Prisma benachbarte, zur Vermeidung von Konvektionsstörungen möglichst dünne Diffusionszelle (0,03 cm) und die sich daran anschließende Kammer von 100 mal größerem Fassungsvermögen sind durch eine Wand getrennt, die oben in einer horizontalen scharfen Schneide endet. Für einen Diffusionsversuch wird die Diffusionszelle mit 0,4 cm^3 der konzentrierteren Lösung, die große Kammer mit 40 cm^3 der verdünnteren Lösung bzw. Wasser gefüllt. Als Beginn der Messung gilt der Zeitpunkt, bei dem die konzentriertere Lösung über den Rand der Schneide in die große Kammer läuft. Da die Konzentration an der Schneide im wesentlichen konstant bleibt, entsprechen die Randbedingungen der Diffusion in einen unendlichen Halbraum, solange die Konzentration am Boden noch nicht merklich verändert ist.

Die optische Anordnung wird ausführlich beschrieben. Sie gestattet eine direkte photographische Aufzeichnung der Änderung der Konzentration mit der Höhe mit einer Genauigkeit von 0,02 mm, so daß Lösungen bis zu 1% Gehalt an gelöstem Stoff untersucht werden können. Die als Beispiel gemessene Diffusion von 1 n KCl ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $1{,}8—1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.

E. Krücke (Marburg/L.)

Sun, Sh.-Ch., J. D. Morgan jr. und R. F. Wesner-State College, Pa, Washington u. Pittsburg. **Das Verhalten von Mineralteilchen bei der elektrostatischen Separation.** (Mining. Engin. Transactions **187**, 369, 1950).

Mittels eines „Verteilungsanalysators" (distribution analyzer), der bereits früher beschrieben wurde (Sh.-Ch. Sun, Eng. and Min. Inl. **150**, 90, 1949) werden elektrostatische Trennungen von natürlichen und künstlichen Mineralgemischen durchgeführt. Bei vergleichbaren Versuchsbedingungen und bei einer Aufgabegeschwindigkeit, die nur eine Teilchenschicht auf der Separiertrommel zuläßt, verhalten sich natürliche und künstliche Mineralkombinationen gleich. Untersucht wird das elektrostatische Verhalten, der elektrische Widerstand und die Dielektrizitätskonstante der am häufigsten in technisch verwertbaren Gesteinen vorkommenden Mineralien, insbesondere Kohlegesteine und deren Gemische mit Quarz und Pyrit. Einflüsse der Veränderungen der Mineraloberfläche durch chemische Behandlung, der Feuchtigkeit, Teilchengröße, Aufgabegeschwindigkeit usw. werden behandelt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bahner, F. u. E. Neumann-Heidelberg, **Direkt anzeigendes pH-Meßgerät.** (Chem.-Ing.-Technik **22**, 57, 1950).

Ein handliches Gerät für Batterie- und Netzanschluß mit schneller Meßbereitschaft.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Cueileron, J., P. Meyer, R. Schneider, J. J. Zeiger, Laboratoriumsnotiz: **Reinigung von Quecksilber.** (Bull. Soc. Chim. **1949**, S. 628).

Es wird die Methode von Dobrowsky, Hg durch Emulgieren in alkalischer $KMnO_4$-Lösung zu reinigen, an einer Reihe von Amalgamen durchgeprüft und nach diesem Verfahren mit anschließender Vakuumdestillation spektralreines Hg hergestellt. Trautvetter (Troisdorf)

Kinesota, K.-Napoya, Jap., **Über die Sedimentation in geneigten Gefäßen.** (J. Coll. Sci. **4**, 525, 1949).

Zu dem von Boycott gefundenen Effekt der Beschleunigung der Sedimentation durch Neigen des Gefäßes wurde von Nakamura eine theoretische Ableitung angegeben, die die Beobachtungen qualitativ richtig wiedergibt. Der Sedimentationsvorgang wird vom Verf. nochmals eingehend untersucht. Es wird insbesondere gefunden, daß die von Nakamura angenommene Diffusion für das Zustandekommen des Effektes nur von untergeordneter Bedeutung ist, daß dagegen eine Art Konvektionsströmung, deren theoretische Grundlagen noch nicht völlig geklärt sind, eine Hauptrolle spielt.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Skudrzyk, E.-Wien, **Die mechanisch-biologische Wirkung des Ultraschalles auf Grund der Analogie zwischen Schall und Wärme.** (Acta physica austriaca **3**, 56, 1949).

Infolge der Kleinheit der Schallenergie im Vergleich zum Wärmeinhalt des Körpers kann man die Schallbewegung als zusätzliche Brownsche Bewegung auffassen und sie nach den Methoden der Störungstheorie mathematisch behandeln. Damit stellt der Schall einen Spezialfall der Wärmebewegung dar, und es ist nur eine Frage der Definition, was als Schall und was als Wärme zu bezeichnen ist. Man kann dem Schall sogar eine Temperatur zuschreiben und den Schallstrahlungsdruck nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz berechnen. Der wesentliche physikalische Unterschied zwischen Schall und Wärme besteht darin, daß die Wärmeschwingungen einem statistischen Gleichgewichtszustand entsprechen und sich daher dauernd erhalten, während die infolge der inneren Reibung gedämpften Schallwellen allmählich in das Wärmespektrum übergehen. Die Arbeit zeigt die Analogien und Diskrepanzen zwischen der Wirkung von Wärme und Ultraschall auf. Die Analogien: Verdampfen, Sieden, Ausdehnung, Entgasen, Koagulieren, Emulgieren, Verbrennungserscheinungen an Geweben durch Wärme und durch Ultraschall. Die Diskrepanzen: U-Schallschwingungen höherer Frequenzen rufen millionenfach größere Wärmewirkungen in lebenden Geweben hervor als energiegleiche Wärmestrahlen. Die Schallschwingungen breiten sich mit viel größerer Geschwindigkeit aus als die Wärmewellen; sie rufen Sprudelwirkung beim Beschallen von Flüssigkeiten hervor, die nicht mit den durch Wärmestrahlung bewirkten Wallungen durch Gasentwicklung beim Kochen identisch sind.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Chromatographische Analyse. Discussions of the Faraday Society, No. 7, **1949.**

Sonderband über die Tagung der Faraday Soc. in Reading vom 22.—24. September 1949; vgl. ausführlichen Tagungsbericht in Kolloid-Zeitschrift **116**, 171 (1950).

L. Hock (Marburg/Lahn)

VI. Biochemie und Medizin

Williams, R. C. und R. C. Backus, **Makromolekulargewichte, bestimmt durch direkte Partikelzählung. I. Das Gewicht der Partikel des Bushy Stunt-Virus.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4052, 1949).

Die Methode beruht auf dem Auszählen der Anzahl von Makromolekeln oder Partikeln in einem bekannten Volumen der Suspension im Elektronenmikroskop und dem Bestimmen des Trockengewichts in einem aliquoten Anteil der Suspension. Die untere Grenze der Methode liegt bei Molekulargewichten von 70000. Das Molekulargewicht von gereinigten Partikeln des Bushy Stunt-Virus wurde zu $9{,}4 \pm 0{,}7 \cdot 10^6$ bestimmt. Die Werte der Literatur betragen $7{,}6 \cdot 10^6$ (Sedimentationsgleichgewicht), $10{,}6 \cdot 10^6$ (Sedimentationsgeschwindigkeit u. Diffusion), $13{,}0 \cdot 10^6$ (Röntgenanalyse), $9{,}0 \cdot 10^6$ (Lichtbrechung). Die hauptsächlichsten Fehlerquellen liegen in der Bestimmung des Volumens der Lösung, der Zählung selbst, dem Ausmaß der Homogenität des Materials und der Trockengewichtsbestimmung. Die einzelnen Fehlerquellen und ihr Ausmaß werden diskutiert.

Rauen (Frankfurt a. M.)

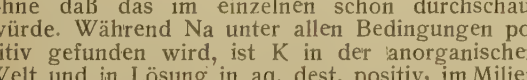
Keller, R. und B. Chiego-New York, **Vitalfärbung sich entwickelnder Eier.** (Protoplasma **39**, 44, 1949). 11 S.

Durch elektrische Methoden kontrollierte Färbungsversuche zeigen im Hauptteil jugendlicher Eier (Axolotl u. and.) positive Ladung, im sich entwickelnden Embryo negative; wahrscheinlich sind elektrostatische Anziehungen und Abstoßungen wichtig bei den Befruchtungsprozessen, ohne daß das im einzelnen schon durchschaut würde. Während Na unter allen Bedingungen positiv gefunden wird, ist K in der anorganischen Welt und in Lösung in aq. dest. positiv, im Milieu lebender Zellen aber negativ. Mit Säureviolett in Pikrinsäure ist an Schnecken-Eiern ein eigenartiger Farbenkontrast mit mehreren violetten Farbringen gefunden worden.

Pfeiffer (Bremen)

Zeile, K. und M. Oetzel, **Versuche zur quantitativen mikroanalytischen Trennung und Bestimmung von Aminosäuren als Azobenharnstoff-Abkömmlinge. I. Präparative Grundlagen und Theoretisches zur Trennung der Farbstoffe durch auswählende Verteilung.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **284**, 1, 1949).

Durch Umsatz von p-Benzolazo-phenyl-isocyanat in Dioxan mit der wssr. Lsg. der Na-Salze von Aminosäuren entstehen in meist quantitativer Ausbeute gut kristallisierbare gelb bis orangegelb gefärbte Derivate vom Typus



Auch die Iminogruppe von Prolin und Oxyprolin, nicht aber die von Histidin und Tryptophan setzen sich um. Von den Oxyaminosäuren Serin, Tyrosin und Oxyprolin reagieren nicht die OH-Gruppen. Cystin, Ornithin, Lysin und Arginin reagieren mit 2 Mol Isocyanat, letzteres allerdings nicht quantitativ. Die eingehend beschriebenen präparativen Versuche scheinen eine gute Grundlage zur analytischen Auftrennung der Aminosäuren und Peptide aus Eiweißhydrolysaten und Partialhydrolysaten zu geben.

Rauen (Frankfurt/M.)

Kruckenberg, W., **Versuche zur quantitativen mikroanalytischen Trennung und Bestimmung von Aminosäuren als Azobenzolharnstoff-Abkömmlinge. II. Extinktions- und Verteilungseigenschaften der Farbstoffe.** (Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **284**, 19, 1949).

Die Mono-p-benzolazoanilino-formyl-Derivate der Aminosäuren (vgl. vorsteh. Ref.) besitzen sämtlich ein Absorptionsmaximum bei 366 mμ und eine molare Extinktion von 26300, können also mit der gleichen Eichkurve gemessen werden. Die Diureide besitzen dagegen bei gleichem Absorptionsmaximum verschiedene molare Extinktionen. Das Beersche Gesetz ist in allen Fällen erfüllt, sowohl in wäßriger als in organischer Lösung. Es werden ferner die chemischen Eigenschaften der Derivate im Hinblick auf auszuarbeitende Trennverfahren und schließlich ihr Verhalten bei der Verteilung zwischen verschiedenen wäßrigen und nicht mit ihnen unbeschränkt mischbaren organischen Lösungsmitteln untersucht. Die Verteilungseigenschaften ergeben eine Möglichkeit zur Auftrennung der Derivate in einzelne Gruppen.

Rauen (Frankfurt/M.)

Longsworth, L. G. und C. F. Jacobsen-Rockef. Inst. f. Medic. Research, New York, **Eine elektrophoretische Studie über die Bindung von Salzionen durch β-Laktoglobulin und Rinderserumalbumin.** (J. Physic. Coll. Chemistry **53**, 126, 1949).

Die elektrophoretisch gemessenen isoelektrischen Punkte des reinsten Laktoglobulins und Serumalbumins in Azetatpuffer werden mit zunehmender Ionenstärke nach der sauren Seite verschoben. Bei konstanter Ionenstärke wird eine zusätzliche Erniedrigung der isoelektrischen Punkte durch teilweise Ersetzung des Azetats durch Chlorid, Jodid und Rhodanid bewirkt:

$\Gamma/2$	Anionen	Laktoglobulin I.P.	Ri.-Albumin I.P.
0,01	Azetat	5,35	4,89*)
0,1	Azetat	5,21	4,71
0,1	Azetat + Chlorid	5,09	4,59
0,1	Azetat + Jodid	4,81	4,29
0,1	Azetat + Rhodanid	4,71	4,17

*) $\Gamma/2 = 0{,}02$

Die Änderung der Beweglichkeit der beiden Proteine bei konstantem p_H und konstanter Ionenstärke läuft der Anordnung der untersuchten Ionen in der Hofmeisterschen Reihe parallel. Die quantitative Auswertung der Bindungsgrößen aus den elektrophoretischen Daten wird dadurch erschwert, daß nicht dieselben Stellen der Eiweißoberfläche von den verschiedenen Anionen besetzt werden, und daß die Anionenbindung die H-Dissoziation der Proteine beeinflußt.

Schultze (Marburg)

Ursprung, A. u. G. Blum-Freiburg/Schweiz, **Zum Nachweis einer nicht-osmotischen Saugkraft in lebenden Pflanzenzellen.** (Commentationes **12**, 69, 1948).

Die Untersuchungen C. Lyons (Plant Physiol. **17**, 250, 1942) zum Nachweis nicht-osmotischer Saugkraft können nicht als beweiskräftig angesehen werden, da nach diesen Nachprüfungen die Fehlerbreite weit den behaupteten Effekt überschreitet.

Pfeiffer (Bremen)

Heupke, W. u. G. Rost-Ffm./Köppern (Ts). **Die Verdauung des Fettes im Darm.** (Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **284,** 204, 1949).

In den reichlich mit Neutralfett gefüllten Zellen der Sojabohnen wird durch Einlegen in Duodenalsaft (Gemisch von Magensaft, Galle und Pankreassaft) das Neutralfett lipatisch gespalten, und die freien Fettsäuren passieren unter Mithilfe der Gallenbestandteile die Zellwand. Galle allein löst das Neutralfett nicht heraus. Ochsengalle macht Fettsäuren im Verhältnis 1:1 wasserlöslich. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich Fettsäuren mit Hilfe von Galle in Kartoffelzellen einführen und dann durch reine Galle auch wieder herauslösen. Aus den Tatsachen, daß Fettsäuren/Galle die pflanzlichen Zellmembranen in beiden Richtungen durchdringen, wird geschlossen, daß auch die Darmepithelzelle in gleicher Weise für Fettsäuren unter der Wirkung von Galle permeierbar ist und somit eine Stütze der alten Pflügerschen Theorie der Fettresorption erbracht. Rauen (Frankfurt/M.)

Gordon, W. G., W. F. Semmett, R. S. Cable und M. Morris, **Die Aminosäuren-Zusammensetzung von α-Kasein und β-Kasein.** (J. Amer. Chem. Soc. **71,** 3293, 1949).

Im unfraktionierten Kasein kommen α-Kasein und β-Kasein im Verhältnis 4:1 vor. Sie lassen sich voneinander trennen. Der Gehalt an Ges.-N, Amid-N, Amino-N, Feuchtigkeit, Asche, Phosphor und an den einzelnen Aminosäuren wurde mit verschiedenen chemischen und mikrobiologischen Methoden bestimmt. Die Verfahren wurden zunächst an „Standard-Proteinen" (β-Laktoglobulin u. Rinderserum-Albumin) ausgetestet. Die Analysen erfassen innerhalb der Fehlergrenzen den gesamten Stickstoff der Kaseine und stellen Gesamtanalysen dieser Eiweißkörper dar. (Einzelwerte im Original). Es ergab sich, daß der Gehalt der beiden Kaseine an den einzelnen Aminosäuren beträchtlich voneinander abweicht. Auf diese Unterschiede im Bausteingehalt lassen sich die verschiedenen physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, elektrophoretische Beweglichkeit u. a.) zurückführen. Obgleich heterogener Natur, ist auch das Gesamtkasein durch den Gehalt an seinen Aminosäuren nunmehr gut charakterisiert. Rauen (Frankfurt/M.)

Kwiatkowsky, G.-Wien, **Mesogerron als zellphysiologisches Objekt.** (Protoplasma **39,** 289, 1950).

Neben der Rückverlagerung nach Zentrifugieren sind Plasmolysen in 0,45 mol. und höher konzentrierten Glukoselösungen beschrieben worden. Pfeiffer (Bremen)

Rieser, P.-jetzt: New York, **Die Protoplasma-Viskosität des Muskels.** (Protoplasma **39,** 95, 1949). 4 S.

Durch Anpassen der Mikrodissektionstechnik an die Methode des Aufsteigens injizierter Ölkügelchen (Paraffinöl, Ölsäure, Butylstearat) und Anwendung des Stokesschen Gesetzes, sowie Berücksichtigung der festen Muskelrinde und der Bestimmung des sp. Gew. zu 1,06 ist die Viskosität des Plasmainnern von Froschmuskeln angenähert zu (wahrscheinlich maximal) 29 cP erhalten worden. Das flüssige Innere wird von einer dünnen geloiden Schicht innerhalb des Sarkolemma umgeben. Pfeiffer (Bremen)

Pisek, A.-Innsbruck, **Frosthärte und Zusammensetzung des Zellsaftes bei Rhododendron ferruginea, Pinus cembra und Picea excelsa.** (Protoplasma **39,** 129, 1950).

Zahlreiche Messungen zeigen, daß die Frosthärte nicht unmittelbar vom osmotischen Wert und vom Zuckergehalt der Zellen abhängt. Für die gefundene Kälteresistenz ist vielfach die jeweilige Phase der inneren Periodizität entscheidend, die Zuckeranreicherung aber oft nur Begleiterscheinung, ohne daß ein begrenzter Zeigerwert ausgeschlossen zu werden braucht. Pfeiffer (Bremen)

Seemann, F.-Wien, **Zur C_H-Abhängigkeit der Wasserpermeabilität des Protoplasmas.** (Protoplasma **39,** 147, 1950).

Die Kurven der an Spirogyra, Cladophora, Salvinia und Vallisneria plasmometrisch ermittelten Eintritts- und Rückgangskonstanten der Wasserpermeation sinken in Bestätigung von Befunden Brauners (1943) beiderseits des Neutralpunktes ab; das Maximum fällt teilweise sicher nicht mit der von Brauner angenommenen Lage im isoelektrischen Punkte zusammen. (Eine solche Annahme würde einschließen, daß die plasmatischen Ampholyte die Wasserpermeabilität begrenzen.) Für die Harnstoff- und Glyzerinpermeation werden orientierende Befunde anderer Autoren herangezogen, nach denen beide in Richtung zum sauren Bereich ebenfalls abnehmen, beim Übergang vom Neutralpunkt in den alkalischen mindestens beim „Lösungstypus" der Zellen aber ansteigen. Pfeiffer (Bremen)

Ursprung, A. u. G. Blum-Freiburg/Schweiz, **Die osmotischen Zustandsgrößen der Nadeln von Pinus silvestris.** (Commentationes **11,** 465, 1947).

Die umfangreiche Arbeit ist wegen der Nachprüfung der verschiedenen Saugkraftmethoden an einem methodisch schwierigen Objekt wichtig. Junge Nadeln in der Scheide und von älteren die basalen Teile geben durchaus befriedigende Resultate, ältere Spitzenpartien dagegen Differenzen zwischen Ergebnissen der Hebel- und der Kapillarmethode (bei Durchschnittsbestimmungen über die ganze Nadel werden niedrige S_i-Werte vorgetäuscht). Pfeiffer (Bremen)

Lundegårdh, H.-Uppsala, **Wachstum, Bluten und Salzaufnahme von Weizenwurzeln unter Einfluß von Glykolyse und aerobe Atmung störenden Substanzen. — Quantitative Beziehungen zwischen Atmung und Salzaufnahme.** (Ann. Agric. Coll. Sweden **16,** 339 und 372, 1949).

Jodessigsäure hemmt Streckungswachstum unabhängig von seiner Dissoziation und C_H der Lösung; später dringt sie ein und hemmt p_H-abhängig das Bluten. Jodessigsäure und NaF beeinflussen primär die anaerobe Glykolyse. Es bestehen keine engen Zusammenhänge zwischen Wachstum nebst Bluten und Anionenatmung (Ausgleich von Störungen durch „Umschaltungen"). Unterschieden werden die über die ganze Wurzel sich erstreckende, bei neutraler Reaktion gegen HCN empfindliche Grundatmung; bis 8 cm hinter der Spitze die durch alkalisches HCN unterbundene Anionenatmung (die für die Salzaufnahme allein in Betracht kommt); die dagegen unempfindliche, aber durch neutrales HCN aufgehobene „dritte Atmung" bis 3 cm hinter der Wurzelspitze. Pfeiffer (Bremen)

Reuter, L.-Graz, **Protoplasmatische Pflanzenanatomie.** (Phyton **1**, 229, 1949).
Das Sammelreferat berichtet über die 20-jährige Entwicklung der Forschungsrichtung zur protoplasmaphysiologischen Kennzeichnung einzelner Zellformen, Gewebearten und Organe.
Pfeiffer (Bremen)

Küster, E.-Gießen, **Über die Lagerung der Chromoplasten (Beobachtungen an pflanzlichen Haaren).** (Protoplasma **39**, 282, 1950).
Durch wasserentziehende Mittel lassen sich die Farbkörper in Haarzellen der Röhrenblüten von Gaillardia (nicht aber in Haarzellen von Cucurbita) langsam zur Bewegung an die Längswände („Gürtelstellung") bringen.
Pfeiffer (Bremen)

Heilbrunn, L. V.-Philadelphia und W. L. Wilson, **Die Heparinwirkung auf die Zellteilung.** (Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **70**, 179, 1949).
Heparin hemmt nicht nur die Blutgerinnung, sondern auch die Teilung befruchteter Eier (Chaetopterus), indem die sonst eintretende Zunahme der Viskosität dadurch ausbleibt.
Pfeiffer (Bremen)

Perner, E. S.-Münster, **Die intravitale Aufnahme und Speicherung sulfosaurer Fluorochrome durch die obere Zwiebelschuppenepidermis von Allium Cepa.** (Protoplasma **39**, 180, 1950).
Die feindispersen, empfindlich nachweisbaren Pyrensulfosäuren und Brillantsulfoflavin FF permeieren in physiologisch indifferente Zellen nur als Molekeln; diese durchdringen nur die Poren der hydroiden Eiweißkomponente. Die Speicherung sulfosaurer Fluorochrome in den Zellen erfolgt durch Elektroadsorption sekundär dissoziierter Farbstoffanionen an die nur unterhalb ihres IEP positiven Zellsaftkolloide. Während bei den weit bis ins saure Gebiet dissoziierten sulfosauren Farbstoffen das Permeationsvermögen die Vitalfärbung begrenzt, wird diese bei den erst im neutralen oder schwach alkalischen Gebiet dissoziiert vorkommenden Sulfosäuren durch die Speicherfähigkeit bestimmt; Löslichkeitsspeicherung durch Lipoide und chemische Bindung durch spezifische Inhaltsstoffe werden ausgeschlossen. Für die Nachweisbarkeit der Aufnahme von Fluorochromen in die Vakuole ist der bei verschiedenen Zellen wechselnde Gehalt an Inhaltsstoffen geeigneter Ladung Vorbedingung (der für die weniger nachweisempfindlichen Diachrome nicht ausreicht); elektroadsorptive Bindung durch Eiweißkolloide des Plasmas und Kerns erfolgt aus sterischen und Ladungsgründen erst mit einer gewissen „Auflockerung" bei der Nekrose.
Pfeiffer (Bremen)

Terry, R. L.-Philadelphia, **Die Oberflächen-Niederschlagsreaktion am ovarialen Froschei.** (Protoplasma **39**, 206, 1950).
Junge Oozyten ergeben beim Zerbrechen in Gegenwart von Ca^{++} die bekannte Reaktion und fortschreitende Verdunkelung der ausgetretenen Masse, ebenso die Reaktion auch beim Ansäuern bis zu einer von der Säure abhängigen C_H, doch zeigen die starken Säuren gewisse Abänderungen, die auf unterschiedliche Entstehung der Erscheinung schließen lassen. Mit Extrakten hitzegetöteter Muskeln ist die Reaktion analog wie bei schwachen Säuren zu erzielen, nicht aber mit verdünnten Basen oder bestimmten Puffermischungen.
Pfeiffer (Bremen)

Keller, R.-New York, **Zur Elektrophysiologie von Drüsenprotoplasma.** (Protoplasma **39**, 176, 1950).
Die heutige, sehr mit mechanischen und chemischen Kräften arbeitende Zellphysiologie soll durch eine neue, die die in Zellentfernungen starken elektrischen Attraktionen und Abstoßungen heranzieht, überwunden werden; dafür werden Beispiele von pflanzlichen Drüsen, Säurebildung des Magens und der Nierentubuli, teilweise unter Benutzung von ultravioletten Farbstoffen, Fluorochromen und radioaktiven Isotopen, aus jüngster und älterer Zeit mitgeteilt. Der intrazellularen Stoffgruppe des K, der meisten basischen Farbstoffe, der meisten Vitamine, Enzyme und Hormone (außer Schilddrüsen- und einigen Hypophysenhormonen) ist die extrazelluläre des Na und der meisten sauren Farbstoffe gegenüberzustellen.
Pfeiffer (Bremen)

Lindberg, O.-Stockholm, **Über Oberflächenreaktionen am Seeigelei.** (Exper. Cell. Res. **1**, 105, 1950).
Das unbefruchtete Ei ist impermeabel für Orthophosphat trotz Vermögens der Oberflächenschicht (Dicke 0,02—0,05μ), radioaktives Orthophosphat in Adenosintriphosphat zu verwandeln. Bei Kultur des befruchteten Eies in Seewasser mit Zusatz radioaktiven Phosphats wird das Isotop primär in Form des Adenosintriphosphats aufgenommen; diese Erscheinung ist großenteils an eine leptonische Struktur gebunden. Die beiden Phosphatfraktionen zeigen Heterogenität, die wohl zytochemischer Natur ist.
Pfeiffer (Bremen)

Hasman, M.-Istanbul, **Über polare Wasserbewegung in osmotischen Systemen.** (Rev. Fac. sc. Univ. Istanbul (B) **14**, 77, 1949).
Gravimetrisch und potentiometrisch wird an Gewebe von Kartoffelknollen in Traubenzucker-, KNO_3- und $CaCl_2$-Lösungen wesentlich schnellerer Wassereintritt als -exmose gefunden. Durch Salze wird das (negative) Potential der Gewebe gegen umgebendes Medium (bis zu positiver Aufladung) herabgesetzt; dabei ist Ca doppelt so stark wirksam wie K. Die polare Wasserbewegung wird auf Strömungswiderstände in den Poren infolge der Potentialveränderung und der lyotropen Wirkung der Salze zurückgeführt. Im Modellversuch wird an Zellophanscheiben eine durch Schwerkraft hervorgerufene elektroosmotische Polarität des Wasserdurchtritts nachgewiesen.
Pfeiffer (Bremen)

Monrey, A.-Stockholm (und Neapel), **Eine vorläufige elektrophoretische Analyse von Proteinen und Proteinfraktionen in Seeigeleiern und ihre Veränderungen bei der Befruchtung.** (Exper. Cell. Res. **1**. 92, 1950).
Wäßrige Auszüge unbefruchteter und vor kurzer Zeit befruchteter Paracentrotus-Eier zeigen bei elektrophoretischer Untersuchung das Auftreten einer neuen Komponente bald nach Befruchtung und ihr Verschwinden $^1/_2$ Std. später. Bei Untersuchung von Fraktionen durch Fällen mit Ammoniumsulfat ergibt sich eine Lösungsabnahme jener neuen Komponente ebenso wie die Abspaltung einer Komponente des unbefruchteten Eies, aus welcher vermutlich jene nach Befruchten hervorgeht. Gewisse Veränderungen in diesen Fraktionen sind durch Bestimmungen mit der Ultrazentrifuge gesichert werden.
Pfeiffer (Bremen)

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Über die Struktur und den molekularen Bau der lebenden Materie.** (Protoplasma **39**, 222, 1950).

Eine einheitliche morphologische Struktur des Protoplasmas kann nur kolloidchemisch sein. Neuere Auffassungen hinsichtlich einer submikroskopischen Gerüststruktur (W. Seifriz, A. Frey-Wyssling, Ref.) werden als unvereinbar mit den Flüssigkeitseigenschaften des Plasmas zurückgewiesen zugunsten der von Verf. vertretenen Fluoidstruktur. (Als Entgegnung sei verwiesen auf W. J. Schmidt, Erg.Physiol. **44**, 27, 1941; oder Pfeiffer, Die Deutsche Heilpflanze **10**, 40, 1944.) Interessant sind eine Reihe von Modellversuchen mit einfachen Lipoproteiden aus Lezithin, Cholesterin, Albumose, Ovalbumin, Gelatine und Oxyhämoglobin.

Pfeiffer (Bremen)

Rötheli, A., H. Roth und F. Medem-Bern, **Elektronenoptische Untersuchungen der Strukturveränderung agglutinierter Fischspermien.** (Exper. Cell. Res. **1**, 115, 1950).

Vor der Agglutination ist der Schwanz aus je nach dem Objekt wechselnder Anzahl Fibrillen aufgebaut, nach Agglutinieren sind die Köpfe einheitlich verklebt, die Schwänze zu einem dichten Geflecht verstrickt und oft innerhalb einer schleimigen Zone weitgehend aufgelöst (vergleichbar den Veränderungen agglutinierter Bakterien, vgl. St. Mudd und T. F. Anderson, J. Immun. **42**, 251, 1941).

Pfeiffer (Bremen)

Hultin, T.-Stockholm, **Über die Sauerstoffaufnahme der Homogenate des Paracentrotus-Eies nach Ca-Zusatz.** (Exper. Cell. Res. **1**, 159, 1950).

Für die schnelle O_2-Aufnahme (ungefähr 20 Min. lang) wird als Ursache wahrscheinlich gemacht, daß das Ca proteingebundene Sulfhydrylgruppen freimacht und oxydiert; verschiedene andere Möglichkeiten werden ausgeschlossen.

Pfeiffer (Bremen)

Randall, J. T. und M. H. G. Friedländer-London, **Die Mikrostruktur von Widder-Spermatozoen.** (Exper. Cell. Res. **1**, 1, 1950).

Aus den elektronenmikroskopischen, röntgenographisch und polarisationsoptisch vervollständigten Ergebnissen sei hier erwähnt, daß die Achsenfaser aus 12 Fibrillen aufgebaut wird, die jeweils aus zwei von doppelter Wicklung umgebenen Filamenten bestehen. Wahrscheinlich setzt sich ein Fibrillenbündel aus drei den ganzen Schwanz durchziehenden Fibrillenpaaren zusammen.

Pfeiffer (Bremen)

Engström, A. und H. Lüthy-Stockholm, **Die Massenverteilung und Lipoide in der einzelnen Nervenfaser.** (Exper. Cell. Res. **1**, 81, 1950).

Die Myelinscheide hat ein Gewicht von 0,3—0,4 . 10^{-12}, der Achsenzylinder von 0,08 bis 0,09 . 10^{-12} g/μ^3. Nach Messungen der Röntgenstrahlenabsorption sind Lipoide zu 50% am mittleren Teile der Myelinscheide beteiligt, während sie im Achsenzylinder nicht gefunden werden. Der Achsenzylinder myelinloser Fasern scheint eine größere Masse pro Volumeneinheit als jener anderer zu haben. Für die Leptonik des Achsenzylinders werden zwei Möglichkeiten diskutiert, zwischen denen eine Entscheidung noch nicht möglich ist.

Pfeiffer (Bremen)

Rogsa, G., A. Szent-Györgyi und R. W. H. Wyckoff-Bethesda/Maryland, **Die Feinstruktur von Myofibrillen.** (Exper. Cell. Res. **1**, 194, 1950).

Elektronenmikroskopisch werden Bündel langer Filamente festgestellt, die überlagert und vielleicht durchdrungen werden von einem strukturlosen Material, dessen Verteilung die Änderung der Muskeln ergibt.

Pfeiffer (Bremen)

Klein, E., N. B. Kurnick und G. Klein-Stockholm, **Die Wirkung des Wässerns auf den Nucleinsäuregehalt und die Virulenz von Mäuseascitestumoren.** (Exper. Cell. Res. **1**, 127, 1950).

Während 9-tägiger Kaltaufbewahrung nimmt nach den ultraviolettabsorptionsspektrographischen Bestimmungen symbath der Virulenz der Gehalt der Zellen an Ribosenucleinsäure, nicht aber an Desoxyribosenucleinsäure ab.

Pfeiffer (Bremen)

Crick, F. H. C. und A. F. W. Hughes-Cambridge, **Die physikalischen Eigenschaften des Zytoplasmas.** (Exper. Cell. Res. **1**, 37, 1950).

Die Beweglichkeit von Magnetteilchen, die Fibroblasten in vitro phagozytiert haben, dient als Maß der Viskosität. Das Zytoplasma ist danach nicht rein viskos, sondern zeigt Elastizität; sein Rigiditätsmodul liegt bei 100 dyn/cm². Mit Sicherheit nachweisbar ist Thixotropie. Nach ihren Erfahrungen verwerfen die Verff. die Annahme einer Struktur nach Art jener von Seifriz oder von Frey-Wyssling („Haftpunkte") angenommen; ihrer Meinung nach bedarf es keines organisierten Bauwerks.

Pfeiffer (Bremen)

Kurnick, N. B.-Stockholm, **Die quantitative Abschätzung der Desoxyribosenucleinsäure gegründet auf Methylgrünfärbung.** (Exper. Cell. Res. **1**, 151, 1950).

Die an mancherlei Objekten erprobte Methode hängt von der Homogenität der Kerne, der Beseitigung störender Proteine, Färbung und Differenzierung bei kontrollierter C_H, wie von Vorschriften beim Fixieren und Einbetten zum Vermeiden von Depolymerisation ab.

Pfeiffer (Bremen)

Snellman, O. und B. Gelotte-Uppsala, **Über die physikalische Chemie der kontraktilen Eiweiße.** (Exper. Cell. Res. **1**, 234, 1950).

Nach umfassender Übersicht des physiko-chemischen Verhaltens (elektronenmikroskopische Struktur, Sedimentation, Molekulargewicht, Diffusion, Elektrophorese, Präzipitation usw.) von kristallisiertem Myosin, Aktin und Aktomyosin (auch der Präparate von verschiedenen Organen und verschiedenen Fraktionen) werden die Ergebnisse für eine Deutung der Muskelkontraktion auszuwerten versucht. Leptonisch ist Myosin wahrscheinlich eine Faser wie Keratin, aber ohne S-S-, vielleicht mit S-H-Bindungen (nach deren Aufhebung durch Adenosintriphosphorsäure die Faser kontrahieren kann). Das Modell sieht ein direktes Zusammentreten der Myosin- und der Aktinketten an kristallisierten Teilen, eine Zwischenschaltung von Eiweißen an nicht-kristallisierten vor; an letzteren findet die beginnende Kontraktion statt, andere Enzyme können hier einwirken, wobei mit der Kontraktion im offenen Teile der Aktinketten Strukturveränderungen einhergehen.

Pfeiffer (Bremen)

Runnström, J.-Stockholm, **Analyse der verändernden Wirkung des gelösten Gelmantelstoffes auf die Bildung der Befruchtungsmembran an Echinocardium-Eiern.** (Exper. Cell. Res. **1**, 304, 1950).

Zusatz des Stoffes hebt die normale Bildung der Befruchtungsmembran auf und beeinflußt die typische Form des befruchteten Eies. Auch die experimentell in hypertonischer Lösung aus 4 Vol. Seewasser + 1 Vol. $2^1/_2$ n NaCl hervorgerufene „Befruchtungsmembran" bleibt durch jenen Zusatz unvollendet.

Pfeiffer (Bremen)

Stålfelt, M. G.-Stockholm, **Die Wirkung von Oxyquinolin auf die protoplasmatische Viskosität.** (An. Estacion exper. de Aula dei **2**, 62, 1950).

Zentrifugierversuche an Blattzellen von Helodea als Test beweisen die plötzliche starke Viskositätszunahme des Plasmas bei Einwirken des Mittels.

Pfeiffer (Bremen)

Balazs, A. und H. J. Holmgren-Stockholm, **Die Aufnahme basischen Farbstoffs und das Vorkommen einer wachstumshemmenden Substanz in heilendem Gewebe von Hautwunden.** (Exper. Cell. Res. **1**, 206, 1950).

Zellen des 1—30 Tg. alten Granulationsgewebes (Ratte) zeigen ein gleichmäßig ansteigendes Aufnahmevermögen für Toluidinblau bis zum 15. Tag; die Erscheinung soll durch extrazelluläre Schleimpolysaccharide bedingt sein. Wäßrige Extrakte des Gewebes (maximal, wenn 6—9 Tg. alt) hemmen das Wachstum von Fibroblasten in vitro.

Pfeiffer (Bremen)

Plus, N.-Paris, **Die Invasion eines Organismus durch ein vererbtes Virus.** (Exper. Cell. Res. **1**, 227, 1950).

Mit mäßig konzentrierten Genoidsuspensionen wird an Drosophila eine lineare Abhängigkeit zwischen Inkubationszeit und dem Logarithmus der Zahl der Infektionseinheiten gefunden; wenn die mittlere Konzentration auf weniger als 1 Infektionseinheit sinkt, bleibt die Inkubationszeit auf einem feststehenden Maximum (für höhere Konzentrationen trifft die Beziehung nicht zu). So ergibt sich eine Methode zum Erproben eines Titers der Genoidsuspension.

Pfeiffer (Bremen)

Runnström, J. und G. Kriszat-Stockholm, **Über die Wirkung von Adenosintriphosphorsäure und Ca auf das Cytoplasma des Seeigeleies Psammechinus.** (Exper. Cell. Res. **1**, 284, 1950).

Nach den zentrifugenmikroskopischen Untersuchungen wird der Schichtungsgrad mehr von der starren Struktur der Eier als von ihrer Viskosität bestimmt, wie Versuche mit Zusatz und in Vorbehandlung mit Adenosintriphosphorsäure, solche mit normalem Ca-freien und -angereichertem Seewasser usw. zeigen. Mit Ca-freiem Wasser vorbehandelte und dann in hypertonisches Medium gebrachte Eier stoßen viele durchsichtige Blasen aus, die durch Quellen von Lipoproteinkomplexen entstehen; weiterer Ca-Zusatz ruft Koagulation der Eioberfläche und des faserförmigen Maschenwerks des Cytoplasmas hervor. Bei Zusatz von Ca + Adenosintriphosphorsäure nähert sich das Ei einer Koagulation und der Abtrennung einer Membran wie bei Befruchtung.

Pfeiffer (Bremen)

Tjio, J. H.-Zaragoza und A. Levan-Svalöf, **Die Verwendung von Oxyquinolin in der Chromosomenanalyse.** (An. Estacion exper. de Aula dei **2**, 21, 1950).

Die durch das Mittel hervorgerufenen cytologischen Veränderungen an Chromosomen, Spindel und Zentromerenapparat werden mit seiner viskositätserhöhenden Wirkung gedeutet.

Pfeiffer (Bremen)

Fernández-Morán, H.-Stockholm, **Elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Struktur der myelinhaltigen Nervenfaserscheiden** (Exper. Cell. Res. **1**, 143, 1950).

Myelinlamellen sind in 1—5 μ dicken Gefrierschnitten aufgesplittert in bis zu zehn, 100 bis 150 (teilweise um 50) Å dicke Lamellen von einigen Mikron Länge; durch besondere Technik werden daran 50—100 Å messende Granula, zu einem regelmäßigen Muster geordnet, und locker verteilte Tropfen von 200 Å Durchmesser gefunden. Ferner werden eine äußere und eine innere Lage faserförmiger (Kollagen-?) Elemente festgestellt, die ein Netzwerk bilden und mit den Neurotubuli verglichen werden.

Pfeiffer (Bremen)

Mühlethaler, K.-Bethesda/Maryland, z. Zt. Zürich, **Die Struktur von Pflanzenschleimen.** (Exper. Cell. Res. **1**, 341, 1950).

Die elektronenmikroskopisch untersuchten Schleime von Cydonia, Lepidium, Cobaea, Astragalus und den Wurzelspitzen von Mais zeigen die bereits von pflanzlichen Zellwänden her bekannten Mikrofibrillen in der Grundsubstanz aus Polyuronsäuren. Nur der Schleim von Linus zeigt beim Lösen der Grundsubstanz eine bemerkenswerte Bildung zwischen kurzen Teilchen (Leptonen?), und es ist unsicher, ob die Leptonen als Zellulose angesehen werden können.

Pfeiffer (Bremen)

Hultin, T.-Stockholm, **Über Säurebildung, Bruch zytoplasmatischer Einschlüsse und wachsende Viskosität in Homogenaten von Paracentrotus-Eiern nach Ca-Zusatz.** (Exper. Cell. Res. **1**, 272, 1950).

Nach dem Zusatz tritt in den Ei-Homogenaten schnelle Säurebildung auf, die mit solcher von Eiern in hypertonischen Medien (Runnström) verglichen wird und durch Vorbehandlung mit Papain verhindert wird. Gleichzeitig schwellen Plasmaeinschlüsse und brechen auseinander, wobei die Viskosität um 100—200% steigt. Alle Erscheinungen werden in zusammenhängender Weise zu deuten gesucht.

Pfeiffer (Bremen)

Fernández-Morán, H.-Stockholm, **Scheiden- und Achsenzylinderstrukturen im Zwischenknotenteil der Myelinnervenfasern von Wirbeltieren.** (Exper. Cell. Res. **1**, 309, 1950).

Nach elektronenmikroskopischen Beobachtungen liegen bei der Myelinscheide unter einer 200 Å dicken Granularmembran des Neurilemms (hauptsächlich aus längsorientierten Bündeln von Kollagenfibrillen) in konzentrischen Ringen 50—80 Å dicke Lamellen mit wechselnd granulierter Oberfläche; nach Äther-Alkoholextraktion der Nerven sind 30—40 Å dicke Blättchen aus Protein zu finden, nach Einwirkung von Trypsin 50—100

hohe Lamellarstrukturen. Am Achsenzylinder wird ein dichtes Netz verflochtener, 100—200 Å dicker Fibrillen des Axolemma und in achsialer Periodizität ein von körniger Masse ausgefülltes Netzwerk dünner, ebenso dicker Filamente beschrieben und durch viele wohlgelungene Photos belegt.

Pfeiffer (Bremen)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Skaupy, Fr.-Berlin-Lichterfelde, **Die Gerüstbildung bei Sintervorgängen und ihr Einfluß auf das Endergebnis und die Sinterzeit, insbesondere bei Metallpulvern.** (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **54**, 329, 1950). 2 Seiten.

Der Einfluß des zeitlichen Temperaturverlaufes bei der Sinterung wird hinsichtlich seines technischen Erfolges untersucht.

L. Hock (Marburg/L.)

Pawlek, F.-Berlin und H. Jahn-Nievenheim, Rhld., **Der Einfluß von kleinen Beimengungen auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer.** (Metall **4**, 263, 1950).

Aus elektrolytisch erzeugtem, sehr reinem Kupferpulver wurden auf pulvermetallurgischem Wege Legierungen mit Phosphor, Eisen, Silizium, Arsen, Antimon, Nickel und Sauerstoff bis zu einem Gehalt von 0,05% hergestellt. Die nach dem Pressen noch porösen Körper wurden durch langsames Erhitzen in Wasserstoff weitgehend von Schwefel und Sauerstoff befreit, bevor durch den eigentlichen Sintervorgang die Poren geschlossen und der Preßkörper verdichtet wurde. Die Leitfähigkeitsmessungen an den zu Drahtform ausgezogenen Proben ergaben für Phosphor und Eisen eine stark verschlechternde Wirkung. Auch Silizium erwies sich neben Arsen als sehr schädlich, während Nickel und Antimon eine schwächere Wirkung ausübten. Sauerstoff verhielt sich harmlos.

F. Peters (Hagen)

Schotten, W.-Berlin, **Eine neue Kugelmühle.** (Metall **4**, 276, 1950).

Zur Erzeugung relativ kleiner Mengen an feinen und feinsten Pulverisaten wurde eine Kugel-Schüttel-Mühle entwickelt, die aus einem mit den Mahlkugeln gefüllten und mit Hilfe einer Pleuelstange auf und ab bewegten Metallzylinder besteht. Nach Angaben des Verf. gelingt es mühelos, in kurzer Zeit Korngrößen von 1 μ und darunter zu erzeugen, bei wenig Mahlgut sogar in wenigen Minuten Mahlfeinheiten von 0,1—0,5 μ und darunter. Für die intensive Mahlwirkung wird eine Theorie abgeleitet.

F. Peters (Hagen)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Anonym, **Das Phänomen kurzlebiger Interferenzfarben an frischen Glasbruchflächen.** (Sprechsaal für Keramik, Glas, Email **83**, Nr. 5, 84, 1950).

Wenn man ein Stück Glas nach dem Zerbrechen an den frisch entstandenen Bruchflächen anhaucht, so zeigt sich ein kurzlebiges Auftreten intensiv leuchtender Interferenzfarben. Dieses Phänomen wird so erklärt: Die freien Valenzen der zerstörten Molekülaggregate raffen ihnen gebotenes Wasser so begierig an sich, daß es garnicht zur Ausbildung eines Beschlages, wie sonst auf Glas, kommt. Es findet unter vorübergehender Bildung einer interferierenden Absorptionshaut rasch eine Sättigung statt. Die gebildete Quellschicht verwehrt weiterem Wasser den Zutritt zum Innern des Glases. Dieses ist also ständig mit einer Schicht umgeben, die der zersetzenden Wirkung des Wassers Einhalt gebietet wie eine Oxydhaut bei hochlegiertem Edelstahl, eine Parallele, auf die ausdrücklich hingewiesen wird.

H. Jebsen-Marwedel (Gelsenkirchen)

Meldau, R.-Harsewinkel, **Tagesfragen der Staubtechnik.** (VDI-Zeitschrift **91**, 551, 1949).

Zusammenfassend wird über die Tagung des Fachausschusses für Staubtechnik des VDI in Bonn am 17. 6. 1949 berichtet. 1. Durch Anwendung des Kornaufbaublattes nach W. Anselm wird die Übersicht über die Feinanteile eines Mahlgutes deutlicher als bei anderen Koordinatenteilungen. Der Kornaufbau ist vielfach als Gerade gekennzeichnet und entspricht damit den Naturgesetzen der Zerkleinerung. Mit Hilfe des Kornaufbaublattes und einer angegebenen Formel ist es möglich, die spezifische Oberfläche von Mahlgütern genauer als seither zu bestimmen. — 2. Der Stand der Rauchgasentstaubung wird kurz behandelt. — 3. Durch Zusatz von Stauben und Grießen zu strömenden Gasen erhöht sich der Druck, der dann von der aufgegebenen Staubmenge, von Kornfeinheit bzw. -größe abhängig ist. In besonderen Fällen läßt sich diese Drucksteigerung errechnen, bzw. bei Kenntnis des Druckgefälles kann man Rückschlüsse auf die Staubfeinheit ziehen. — 4. Für Schüttstoffe ist die Ermittlung bestimmter Schüttungskenngrößen wie Wichte, Schüttgewicht, Rüttelgewicht und Lagergewicht bedeutsam. Zum Vergleich dieser Größen ist ein Einheitsverfahren notwendig, wofür das vom Laboratorium für Tonindustrie hergestellte Gerät nach Böhme vorgeschlagen wird. Weitere Kerngrößen sind der Böschungswinkel von Schüttgut und das Hohlraumvolumen in % sowie das Verhältnis R_n/R_o des einem bestimmten Lagerzustand entsprechenden Raumeinheitsgewichtes zu dem niedrigsten Schüttgewicht.

F. Peters (Hagen)

Dietzel A. u. E. Wegner-Ostheim v. d. Rhön, **Über die Bestimmung des Haftvermögens von Email an Stahlblech.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **26**, 132, 1949).

Das Stuckertsche Verfahren (Emailwarenindustrie **21**, 43, 1944) zur Bestimmung des Haftvermögens von Email jeglicher Art an Stahlblech gilt zur Zeit als das beste. Es beruht auf der Messung des Weißgehaltes des Bleches nach mechanischer Entfernung des Emails, d. h. auf der quantitativen Erfassung der Erscheinung, daß die Eisenoberfläche unter einem schlecht haftenden Grundemail glatt und silberhell, aber aufgerauht und grau unter einem gut haftenden Email ist. Verff. bestimmen die Weißgehalte und finden, daß der höchst gemessene Weißgehalt (W) eines „Silberbleches" bei 60% liegt (W für MgO = 100%). Das Haftvermögen (H) ist dann gleich (60—W). Auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials wird eine Einteilung des Haftvermögens gegeben: H = 0 — 8 (schlechtes Haftvermögen), H = 8 — 12 (mangelhaftes), H = 16 — 22 (gutes), H > 22 (sehr gutes Haftvermögen).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Jaeger, G.-Neu-Isenburg, **Sinterberyllerde für Hochvakuumarbeiten bei hohen Temperaturen.** (Mitteilungsblatt der Dtsch. Keram. Ges. **1949,** Nr. 4, 51).

Sinterberyllerde ist dicht gesintertes BeO und stellt einen für das Arbeiten im Hochvakuum bei Temperaturen bis zu 1800° geeigneten keramischen Werkstoff dar. Bei 100maligem Erhitzen eines Tiegels aus Sinterberyllerde auf 1900° ergab die Untersuchung des Dünnschliffes, daß sich die Scherbenstruktur kaum geändert hat. Die Einzelkristalle haben sich nicht merklich durch die Sammelkristallisation vergrößert, jedoch haben die Korngrenzen etwas an Schärfe verloren. Die Arbeit bringt weiterhin thermisch-mechanische Daten von Sinterberyllerde.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

van Wazer, J. R. u. E. Besmertnuk-Rumford (Rhode Island), **Einwirkung von Phosphaten auf Kaolinsuspensionen.** (J. phys. coll. Chem. **54,** 89, 1950).

Die Arbeit behandelt die Erscheinung der Tonverflüssigung mit Alkaliphosphaten. Aus verschiedenen Gründen wird die Theorie abgelehnt, daß die Verflüssigung auf der Entfernung einer von den Tonteilchen gebundenen Wasserhaut beruhe. Es wird vielmehr gezeigt, daß zwischen der Kaolinoberfläche und den verflüssigenden Anionen als wesentliche Reaktion eine Komplexbildung in Form einer Chemosorption stattfindet, bei der das Hydroxyl-bzw. das Phosphation am reaktionsfähigsten sind. Aus der Tatsache, daß die kettenförmigen Phosphationen der Isopoly-Phosphate zwar mit Metallionen, nicht aber mit Tetramethylammonium-Ion Komplexbildungen eingehen, läßt sich der geringe Anteil der am Kaolin adsorbierten Kationen bzw. des Basenaustausches am Zustandekommen der Phosphatadsorption ermitteln. Die Fähigkeit der Phosphationen zur Verflüssigung der Tone steigt mit zunehmendem Ionengewicht und sinkt mit zunehmender Konzentration des Schlickers an fester Phase. Die Form der Konsistenzkurven für reinen und für phosphatbehandelten Kaolin ist jedoch verschieden.

Als eine besonders eigenartige Erscheinung phosphathaltiger Tonschlicker von bestimmter Konzentration beschreiben Verff. die zeitliche Veränderung der Scherkraft im Rotationsviskosimeter bei plötzlicher Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit: Steigt diese rasch an, so steigt auch die Scherkraft rasch auf ein Maximum, fällt aber dann langsam auf einen konstanten Wert. Wird die Umdrehungsgeschwindigkeit plötzlich erniedrigt, so sinkt auch die Scherkraft auf ein Minimum, steigt aber dann langsam wieder auf den gleichen, soeben erwähnten konstanten Wert an. Verff. bezeichnen diese hydrodynamische Erscheinung als „Tachypyknose".

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dietzel, A.-Ostheim v. d. Rhön, **Beobachtungen an chromroten Glasuren.** (Mitteilungsblatt d. Deutschen Keram. Ges. Nr. 1, 12/14, Nr. 2, 15/20, 1949).

Chromrot erniedrigt die Oberflächenspannung einer Glasur sehr stark, so daß diese bestrebt ist, die angrenzende (farblose) Bleiglasur mit größerer Oberflächenspannung „einzuhüllen". Aus den Beziehungen zwischen Ionenladung, Ionenabständen und Polarisierbarkeit innerhalb des Glaszustandes wird der Einfluß des Chromates auf die Oberflächenspannung erklärt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zwetsch, A.-Flörsheim/M., **Grundlagen zur Verwendung von Bentonit in Porzellanmassen.** (Mitteilungsblatt d. Deutschen Keram. Ges. Nr. 3, 35/41, 1949).

Bei Versuchen, die Plastizität von Porzellan-Kaolinen durch Zusatz von Bentonit zu steigern, erwies sich Na-Bentonit für Porzellandrehmassen, Ca-Bentonit für Porzellangießmassen als geeignet. Steigende Mengen Bentonit steigern fortlaufend die Plastizität der Tone. Die schon früher beobachtete Steigerung der Trockenfestigkeit keramischer Massen durch Bentonitzusatz wird auch für Porzellanmassen bestätigt. Die störende Einwirkung der Thixotropie kann durch Zugabe von Wasserglas vermieden werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hofmann, U.-St. Salvator, Ndb., **Über die Grundlagen der Plastizität der Kaoline und Tone.** (Mitteilungsblatt der Dtsch. Keram. Ges. **1949,** Heft 2, 21).

Für die Plastizität ist die um die Tonteilchen sich bildende Wasserhülle von großer Bedeutung. Sie wird beeinflußt durch die von den Tonen adsorbierten basenaustauschfähigen Kationen, insbesondere durch deren Hydratation und Dissoziation. Fußend auf den Anschauungen von R. E. Grim (J. Geol. **50,** 225, 1942) über die „Brückenstellung" der Kationen innerhalb der Wasserhaut zwischen den Schichtebenen der Tonminerale wird die Ausbildung einer „diffusen Doppelschicht" besprochen, die durch elektrostatische Kräfte die negativ aufgeladenen Tonteilchen zusammenhält. Es wird weiter auf die interkristalline Quellung der Bentonite und auf die Verflüssigung der Tonmassen eingegangen, worüber in früheren Arbeiten des Verf. bereits eingehend berichtet worden ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

e) Textilveredlung

Alexander, P. und R. F. Hudson-London, **Die Kinetik der Wollfärbung. Teil I: Einfache Säurefarbstoffe.** (Text. Res. J. **20,** 481, 1950). 11 Seiten.

Ein ähnliches Problem, nämlich die Kinetik in Chlor-haltigen Lösungen, ist von Alexander, Gough und Hudson bereits in den Trans. Far. Soc. **45,** 1058 und 1109 (1949) behandelt (und in der Kolloid-Z. referiert) worden. Im Fall der Anfärbung mit Säure Orange II ist bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen die Diffusion durch einen der Faser aufliegenden bewegungsfreien Film von dem Betrag der Rührgeschwindigkeit unabhängig (Aktivierungsenergie 5 kcal/Mol.), der geschwindigkeits-bestimmende Vorgang. Bei hohen Farbstoffkonzentrationen und bei so hoher Rührgeschwindigkeit, daß die Reaktion von einer weiteren Steigerung der Rührgeschwindigkeit nicht mehr beeinflußt wird, ist die Diffusion innerhalb der festen Faser selbst der Geschwindigkeits-bestimmende Vorgang und die Aktivierungsenergie steigt auf 13 kcal/Mol. an. Sowohl bei hohen wie bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen genügen die bekannten Diffusionsgesetze zur Beschreibung der Vorgänge. Bei mittleren Konzentrationen hat man es dagegen an der Faseroberfläche mit einer von der Badkonzentration abhängigen Ausgangsfarbstoffkonzentration zu tun, und zur Beschreibung des Eindringens in die Faser wird eine halbempirische Beziehung benutzt.

Sippel (Freiburg/Br.)

g) Kautschukchemie

Kreuter, C., **Das Prüfwesen in der Kautschukindustrie.** (Gummi und Asbest **1950**, Nr. 5, 122), 2 Seiten.

Es werden systematische Richtlinien für die Prüfvorhaben der Kautschukindustrie in einem weiten, über eine bloße Fabrikationskontrolle hinausgehenden Sinne gegeben, wobei der Inhalt des Aufsatzes auf mehrere Hefte der Zeitschrift aufgeteilt werden.

L. Hock (Marburg/L.)

van Rossem, A.-Delft/Holland, Otto de Vries, **Sein Leben und Wirken für die Kautschukindustrie.** (Rubber Age **34**, 201, 1950), $2^1/_4$ Seiten.

Nachruf (mit Bildnis) zum Tode des um die Entwicklung der Kautschukpflanzungen verdienten Forschers und Direktors der Central Rubber Station in Buitenzorg auf Java.

L. Hock (Marburg/L.)

Ehrung der Stadt Paris für **„Francois Fresneau"**, den Vater des Kautschuks. Institut francais du caoutchouc, (Broschüre), 28 Seiten.

Zu Ehren Fresneaus, des „Vaters des Kautschuks", der durch die Entdeckung und das Studium der Hevea brasiliensis und ihres Milchsaftes berühmt geworden ist, hat die Stadt Paris einer Straße seinen Namen gegeben. Das Heftchen hält die bei der Feier gehaltenen Ansprachen fest.

L. Hock (Marburg/L.)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Ward jr., K.-New Orleans, **Kristalliner Anteil der Zellulose und seine Bedeutung für die Fasereigenschaften.** (Text. Res. J. **20**, 363, 1950), $9^1/_2$ Seiten.

Übersicht anhand der Literatur über die Symbasie von kristallinem Anteil, Kristallitorientierung und Doppelbrechung mit der Reißfestigkeit und die Antibasie mit Bruchdehnung, Feuchtigkeitsaufnahme und chemischer Reaktionsfähigkeit.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Horio, M.-Kyoto, **Kolloidchemische Grundlage für die Einwirkung des Fällbades auf Viskose.** (Text. Res. J. **20**, 373, 1950), $8^1/_4$ Seiten.

Die experimentelle Untersuchung (unter Verwendung eines Xanthat-Stammpräparates) führt zur Einteilung der verwendeten Elektrolyte in 4 Klassen:

1) Li^+, Na^+, Ka^+, NH_4^+, Mg^{++}, Ca^{++}
2) Zn^{++}, Fe^{++}
3) Al^{+++}, Ce^{++++}, Th^{++++}
4) H^+

Kationen der Gruppe 1 verhalten sich in Mischung additiv, Mischungen von H^+ mit Kationen irgend einer anderen Gruppe schwächen sich, ebenso Mischungen aus Gruppe 1 und 3.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Kiessig, H.-Köln/Merheim, **Die Beeinflussung der Kristallgitter von Zellulose I und Zellulose II durch Wasser — Die Bestimmung der Gitterzellen, der röntgenographischen Dichten und der Einfluß von Wasser auf die Gitterzellen.** (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **54**, 320, 1950), 5 S.

Im Gegensatze zur natürlichen Zellulose (I) weist Hydratzellulose (II) eine meßbare Gitteraufweitung nach Feuchtigkeitsaufnahme auf, so daß die Deutung der Quellung als zwischenmizellarer Vorgang zweifelhaft geworden ist.

L. Hock (Marburg/L.)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Goette, E. K.-Department of Applied Science in Tanning Research Institute of Scientific Research, University of Cincinnati, Ohio, **Theoretische Betrachtung der Netz- und Waschmittel.** (J. Colloid Sci. **4**, 459, 1949).

Der Verf., einer der besten Kenner dieses Gebietes, gibt einen Überblick über die Probleme des Netzens und des Waschens, dessen Fülle sich in einem Referat nicht fassen läßt.

Feste Teilchen sind von ihrer Unterlage schwerer abwaschbar als ölig fettige Verunreinigungen, feine feste Teilchen schwerer als gröbere. Bei öligen Schmutzen, die als Film ihre Unterlage, z. B. die Faser, bedecken, bewirkt das Waschmittel erst eine Bildung von Tröpfchen aus dem öligfettigen Schmutz und dann eine Emulgierung und Ablösung der Tröpfchen.

In einer homologen Reihe einer Seife (Seife im weiteren Sinne, also auch eines Sulfonates) wird mit zunehmender Zahl der C-Atome im hydrophoben Rest die optimale Netzwirkung früher erreicht als die optimale Waschwirkung. Verzweigungen der Kette verschieben beide Optima nach höheren C-Zahlen. Das Optimum der Netzwirkung, das dann bei höheren C-Zahlen liegt, ist aber seinem absoluten Wert nach größer als bei unverzweigten Ketten. Eine zweite hydrophile Gruppe im Molekül vermindert sowohl Netz- wie Reinigungswirkung.

Die kritische Mizellenbildungs-Konzentration (CMC) wird nochmals überprüft, weil die Kurven mancher Eigenschaften einer Seife bei der CMC einen Knick zeigen. Ein solcher Knick bei der CMC entsteht z. B. dann, wenn die volle Reinigungswirkung ausgenutzt wird und der Schmutz nicht aus besonders kleinen Teilchen besteht. Für die Praxis interessiert besonders der Knick bei der CMC in den Kurven für die Oberflächenspannung und für das Dispergiervermögen für öligfettige Schmutze und für Kalkseifen.

In Gegenwart von Elektrolyten fallen CMC und kritische Waschkonzentrationen nicht immer zusammen. Wichtig für das Verständnis der Waschwirkung der Seifen in Verbindung mit dem Waschalkali sind die Grenzflächenpotentiale zwischen den beschmutzten Oberflächen, dem Schmutz und der wässerigen Waschflotte. Diese Potentiale hängen davon ab, ob die waschaktiven Ionen vorzugsweise vom Schmutz oder von der zu waschenden Oberfläche adsorbiert werden. Das Loslösen des Schmutzes erfolgt deshalb, weil das Reinigungsmittel, dank seiner polaren Struktur, zwischen Schmutzteilchen und zu waschender Oberfläche eindringt. Dabei wirken elektrostatische Kräfte mit. Mechanische Bewegung unterstützt den Vorgang des Waschens. Der Schmutz kann nicht entfernt werden, wenn kationische Seifen in geringer Konzentration als waschaktive Substanz verwendet werden, denn deren Ionen bewirken eine positive Aufladung des Schmutzes, aber keine Umladung der negativ geladenen Oberfläche der Faser. Erst bei Anwendung höherer Konzentration der katio-

nenaktiven Waschmittel wird auch die Faser umgeladen und hat dann die gleiche positive Ladung wie der sie bedeckende Schmutz. Erst dann entfalten die kationenaktiven Waschmittel eine Reinigungswirkung.

Die Reinigungswirkung neutraler oder alkalischer Salze hängt ab von der Ladung ihrer Ionen. Vielwertige Kationen verringern die Reinigungswirkung, weil sie am Schmutz adsorbiert werden und diesem eine positive Ladung erteilen. Auch der pH-Wert hat einen Einfluß auf die Reinigungswirkung.

Die Tatsache, daß auch unterhalb des CMC die Waschwirkung reiner Seifenlösungen mit der Konzentration wächst, kann damit erklärt werden, daß schon unterhalb des CMC, also vor der Ausbildung eigentlicher Seifenmizellen, eine Aggregation der Seifenionen beginnt.

R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.)

Segalowa, E. u. P. A. Rehbinder-Moskau, **Untersuchung der strukturmechanischen Eigenschaften und Thixotropie der oleokolloiden Systeme.** (Kolloid. Shurnal **10**, Nr. 3, 323, 1948).

An Ca-Stearat/Mineralöl wird gezeigt, daß diese Systeme gut durch ein kombiniertes Modell aus Schwedoff- und Kelvin-Körper in erster Annäherung halbquantitativ beschrieben werden. In der statistischen Ansammlung von Modellen im realen System entsteht bei der Abkühlung der Seifenlösung in Seife die Kondensationsstruktur, deren Thixotropie vom Peptisatorgehalt abhängt, und die nach der Zerstörung Strukturen geringerer, gleicher oder größerer Festigkeit liefert. Durch ihre mechanische Dispergierung entsteht die völlig thixotrope Dispersionsstruktur. Im Gebiet der optimalen Peptisatorzuschläge sind sie am stärksten verschieden. Die Kondensationsstruktur ist elastisch-spröde und fest und zeigt deutliche elastische Nachwirkung und keine merkliche plastische Deformation. Die elastisch-plastische Dispersionsstruktur zeigt ausgeprägte Relaxation. Es wird der Einfluß der Zuschläge von oberflächenaktiven Stoffen und Festigkeit und thixotrope Eigenschaften der entstehenden Strukturen untersucht. Bei erhöhter Peptisatorkonzentration verwischen sich die Unterschiede der zwei Strukturtypen. Abschließend werden die Gesetzmäßigkeiten der Thixotropie im System technisches Ca-Stearat/Velositol mit großem Peptisatorgehalt untersucht. Für alle Seifenkonzentrationen beträgt die Festigkeit der ursprünglichen Kondensationsstruktur das 20-fache der Grenzfestigkeit der Dispersionsstruktur. Die Festigkeit der rückgebildeten Struktur bleibt immer gleich, unabhängig vom Anfangszustand vor der Zerstörung und der Zahl der Operationen.

Lebtag (Berlin)

Hattiangdi, G. S. u. M. Swerdlow-Washington, **Charakterisierung von Alkaliseifenmittels des Elektronenmikroskopes.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **42**, 343, 1949).

Die morphologischen Unterschiede zwischen nahe verwandten Alkaliseifen gaben Veranlassung zur elektronenmikroskopischen Untersuchung. Die festen kristallinen Alkaliseifen bestehen aus einem Netz gebündelter Fasern, die flüssig-kristallinen haben ein weniger charakteristisches, geißelartiges Aussehen. Sehr gute elektronenmikroskopische Bilder werden gezeigt von den Lauraten, Palmitaten, Stearaten, Oleaten von Li, Na, K, Rb, Cs, und von verschiedenen Seifen des Handels.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hattiangdi, G. S.-Washington, **Charakterisierung einiger Handels-Seifen durch Röntgenstrahlenbeugung.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **42**, 331, 1949).

29 feste Seifen des Handels (Toiletten-, medizinische, Wasch-, Rasier-Seifen usw.) wurden röntgenographisch untersucht. Sie erwiesen sich sämtlich als kristallin und ergaben übereinstimmende Aufnahmen. Die Untersuchung erstreckt sich weiterhin auf den Wassergehalt der Seifen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hattiangdi, G. S., W. W. Walton und J. I. Hoffman-Washington, **Einige physikalische Eigenschaften von wäßrigen Lösungen von Seifen und von seifenfreien Reinigungsmitteln.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **42**, 361, 1949).

Die Arbeit behandelt den Einfluß der Konzentration auf die Oberflächenspannung, die elektrische Leitfähigkeit, das p_H, die Lichtdurchlässigkeit und Schaumbildung von wäßrigen Lösungen von 30 verschiedenen Seifen des Handels aller Art und von 6 gebräuchlichen seifenfreien Reinigungsmitteln. Das starke Absinken der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Konzentration beweist die Existenz ionischer Mizellen in der Lösung, weil diese eine geringere Leitfähigkeit haben als die freien Ionen. Die Werte der Oberflächenspannung beweisen wiederum die Bildung monomolekularer Oberflächenschichten bei höherer Verdünnung und die Bildung kolloider ionischer Mizellenaggregate bei höheren Konzentrationen. Unter diesen Gesichtspunkten wird der Prozeß der Reinigungswirkung besprochen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kling, W.-Düsseldorf, **Physik und Chemie des Waschens.** (Angew. Chem. **62**, 305, 1950), $6^1/_4$ S.

Ein zusammenhängendes Bild des Waschvorganges wird auf Grund der bisher vorliegenden wissenschaftlichen Arbeiten gegeben und durch zahlreiche Photographien, schematische Abbildungen und Kurvenzüge veranschaulicht.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Deutsche Normen — Richtlinien für Schmierstoffe, Kältemaschinenöle, (Erdöl und Kohle **3**, 335, 1950), 1 Seite.

Normblatt-Entwurf mit Richtlinien für Kältemaschinenöle.

L. Hock (Marburg/Lahn)

m) Nahrungsmittelchemie

White, W. B.-Washington, **Chemikalienzusatz zu Lebensmitteln mit besonderer Berücksichtigung der Öl- und Fettindustrie.** (Amer. Oil Chemists Soc. **27**, 41, 1950).

Das „Bureau of Animal Industry" verbietet seit 1. 7. 49 die Verwendung von Hydrochinon als Konservierungsmittel von Fetten und Fettzusätzen zu Lebensmitteln. Z. Zt. genehmigt „the Meat Inspection Division of that Bureau" die Verwendung folgender Chemikalien: 1. Guajakharz, 2. Nor-dihydroguajacolsäure (auch in Verbindung mit Zitronen- oder Phosphorsäure), 3. Tocopherole, 4. Lecithine, 5. Zitronensäure, 6. Propylgallat (auch in Verbindung mit Zitronensäure) und Butylhydroxyanisol (auch in Verbindung mit 2 und 6).

B. Roßmann (Wiesbaden)

Binkerd, E. F. und H. J. Harword-Chicago, **Die Anwendung der Infrarotspektroskopie auf die Fett- und Ölchemie.** (Amer. Oil Chemists Soc. **27**, 60. 1950).

Bericht über die Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotspektroskopie. Die Substanzen werden am besten gelöst in dünner Schicht untersucht. Ist dies nicht möglich, so können feste Substanzen in „Nujol" auf eine Steinsalzplatte oder zwischen zwei Platten aufgebracht werden. Wichtig ist möglichst dünne Schicht. Im Spektrum sind — am Beispiel von Fetten und Fettsäuren — deutlich differenziert die Gruppen von: Wasserstoff-Spannungs-(Vibrations-)Verbindungen, 2—5 μ, Kohlenwasserstoffe, 3—3,5 μ, ungesättigte C-Bindungen, 4—6,5 μ, Wasserstoffbindungen (NH_2, CH_2, CH_3 u. a.), 6—7,5 μ, Gruppenbindungen, 7,5—16 μ.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Riemschneider, R.-Berlin, **Zur Toxikologie der Hexachlorzyclohexane.** (Südd. Apotheker-Zeitung **1905**, Nr. 17, 318).

Warnt vor voreiliger Anwendung der Insektizide bei der Therapie der Wurmkrankheiten.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Fitelson, J.-NewYork, **Eine neue Oxydationsmethode zur Bestimmung gesättigter Fettsäuren.** (J. Amer. Oil Chemists Soc. **27**, 1, 1950).

Bericht über eine neue quantitative Methode zur Bestimmung gesättigter Fettsäuren in Fetten, die darauf beruht, daß ungesättigte Fettsäuren mittels Wasserstoffperoxyds (30%) und Ameisensäure so oxydiert werden, daß keine Spaltungen auftreten. Die oxydierte Mischung wird mit Petroläther extrahiert und chromatographisch über Silicagel gereinigt. Genaue Arbeitsvorschrift ist aus dem Original zu entnehmen. 6 Stunden genügen zur Durchführung einer Bestimmung. Die Methode wurde mit bekannten Mischungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren erprobt und an natürlichen Fetten angewandt. Nur Selleriesamenöl mit Petroselinsäure erforderte eine nochmalige Reinigung. Größere Mengen wasserlöslicher gesättigter Fettsäuren wirken sich auf das Ergebnis ungünstig aus.

B. Roßmann (Wiesbaden)

q) Kunststoffe

Hamann, K.-Krefeld/Urdingen, **Die Entwicklung der Polyester für das Lack- und Anstrichgebiet.** (Angew. Chem. **62**, 325, 1950), $9^1/_2$ Seiten.

Zusammenfassende Übersicht, insbesondere auch unter Berücksichtigung der in der Nachkriegszeit entwickelten Erzeugnisse.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Herbst, M., **Röntgenographische Untersuchung an Sphärolithen in Polyamid-Spritzgußmassen.** (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **54**, 318, 1950), 2 Seiten.

Ergänzende und bestätigende Untersuchungen zu dem von W. Brenschede in dieser Zeitschrift [114 (1949) 35] behandelten Thema.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Katz, S. M.-Textile Foundation and Frick Chem. Labor. Princeton Univ., Princeton, N. J., **Die Thermodynamik elastischer Systeme mit einer und zwei Komponenten.** (Text. Res. J. **20**, 16, 150).

Eine strenge thermodynamische Analyse der elastischen Spannungen bei einfachen und binären Systemen in einer und in zwei Phasen wird gegeben. In jedem Falle ergibt sich der Ausdruck für die elastische Spannung als eine Summe von einem Entropie- und einem Energie- (bzw. Enthalpie-) Term. Die grundlegenden Voraussetzungen der bisherigen kinetischen Theorie der Gummielastizität erweisen sich als thermodynamisch inkonsistent. Durch die abgeleiteten Beziehungen wird der Weg zu einem rationellen theoretischen und experimentellen Studium elastischer Systeme aufgezeigt.

R. Haase (Marburg/L.)

Corrin, M. L.-Chicago, **Die Abnahme nicht-adsorbierter Seife während der Emulsionspolymerisation von Styrol.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 265, 1950).

Bei der Emulsionspolymerisation von Styrol wurde die Konzentration nicht-adsorbierter (mizellarer) Seife mittels einer Fluoreszenzmethode bestimmt. Bei Anfangskonzentrationen (bezogen auf das Monomere) von 5% laurinsaurem, bzw. 5% myristinsaurem Kalium ist die mizellare Seife bei 20%, bzw. 17% Polymerisationsumsatz verschwunden, wogegen bei 10% Kaliumlaurat mizellare Seife noch bei über 50% Umsatz vorhanden ist. Aus den Adsorptionsdaten wird die ungefähre Anzahl der Polymerteilchen errechnet und gefunden, daß bei Umsätzen unter 20% die Teilchenzahl für Systeme mit anfänglich 5% und 10% Kaliumlaurat gleich ist (Adsorptionsisothermen der Seifen).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Hopff, H., S. Goebel u. R. Kern-BASF., **Über die Polymerisation des Äthylens.** (Makromol. Chem. **3**, 240, 1950).

Einleitend wird die Polymerisation des Äthylens mit sauren Katalysatoren zu Schmierölen erwähnt. Durch Blockpolymerisation des Äthylens mit 0,01% Sauerstoff als Katalysator bei 1500 Atm. und 200° erhält man Polyäthylen (Lupolen-H und -S) vom Charakter plastischer Massen. Der Sauerstoff ist in Form von Hydroxylgruppen im Polymerisat enthalten. Die Lösungspolymerisation in Methanol mit Benzoylperoxyd bei 300 Atm. und ca. 110° ergibt Lupolen N; das Peroxyd wird hierbei in Form von Benzoesäureestergruppen im Makromolekül eingebaut. Durch Emulsionspolymerisation im anfänglich alkalischen Medium mit Persulfaten bei 200—300 Atm. wird ein Polymerisat mit Schwefelsäureestergruppen erhalten. Die aus den Endgruppen berechneten Molekulargewichte stimmen mit den viskosimetrisch erhaltenen befriedigend überein. (Tabellen der Eigenschaften).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kainer, F.-Reicholzheim **Polyvinylchlorid.** (Mell. Textilber. **31**, 255, 1950).

Übersicht (6 Seiten) über Herstellungsverfahren und Veredlung von Fasern aus chloriertem Polyvinylchlorid an Hand der Patentliteratur (Pe—Ce, Pe—Ce 120 und Vinyon—N).

L. Hock (Marburg/Lahn)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Schallwellen als stationär-disperse Systeme.

v. Eichborn, J. L. (Königstein/T.), Bericht über die Diskussionstagung der Bunsengesellschaft über elektrochemische Vorgänge an metallischen Grenzflächen (Karlsruhe, 19.–21. 10. 1950).

Engel, W. und L. Holzapfel (Berlin-Dahlem), Modellversuch zum Silikoseproblem (Organische Kieselsäureverbindungen, XVIII. Mitteilung).

Hosemann, R. (Treysa), Größenstatistik der parakristallinen Bereiche in festen hochmolekularen Stoffen bei kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung.

Hoyer, H. (Leverkusen), Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit.

Hüttig, G. F., H. Schreiner und R. Klein (Graz), Zur Theorie der Adsorption II. Die Erscheinungen der realen Adsorption.

Hüttig, G. F., O. Theimer und W. Mehlo (Graz), Zur Theorie der Adsorption III. Die Isothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$ und deren Auswertung.

Jäger, R. (Bad Homburg v. d. H.), Kieselsäuren und Silikose.

Kratky, O., E. Porod und E. Treiber (Graz), Röntgenographisches Studium der Deformationsvorgänge an Hermansschen Hydratzellulosefäden.

Lange, H. (Düsseldorf), Über den Einfluß gewöhnlicher Elektrolyte auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen.

Lauer, K. und O. Pauer (Alexandria), Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 12. Mitteilung: Zur Kenntnis der Xanthogenierung.

—, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 13. Mittlg.: Die Xanthogenierung abgebauter Zellulosen.

—, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 15. Mittlg.: Zur Umsetzung von Baumwollzellulose mit NaOH.

—, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 16. Mittlg.: Zur Kenntnis der Struktur der Baumwollfaser.

—, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 17. Mittlg.: Die Dichte von Zellulosefasern.

Sata, N. H. Okuyama und K. Chujo (Osaka, Japan), Über die Ultraschall-Depolymerisation von Polyvinylalkohol.

Srivastava, A. M. (Allahabad), Ultraschall-Untersuchung der Elastischen Konstanten von Eisensilikat-Gelen.

Theimer, O. (Graz), Zur Theorie der Adsorption IV. Kritische Darstellung der neueren Adsorptionstheorien.

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols.

Waeser, B. (Kollmar/Holst.), Mischen, Rühren, Homogenisieren und Emulgieren (Patentbericht).

Zahn, H. (Heidelberg), Über die Reaktion von 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol mit Faserproteinen und Aminosäuren. 1. Mittlg.

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erschien:

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

(Technische Fortschrittsberichte Band 51)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950

Brosch.: DM 17,50 Ganzl.: DM 19,50

Der Verfasser berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, die auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser in dem Zeitraum der letzten 15 Jahre gemacht worden sind. Seine jahrzehntelange Erfahrung gestattet ihm, dem Leser einen gründlichen und klaren Überblick über die schnelle Entwicklung der Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwendung mit ihrem großen wirtschaftlichen Erfolg zu vermitteln.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

ERNST JÄNECKE
Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h., Heidelberg

Die Welt der chemischen Körper bei hohen und tiefen Temperaturen und Drucken

1950 · gr. 8° · 122 Seiten mit 82 Diagrammen und 18 Tabellen im Text · Ganzleinen DM 12,20

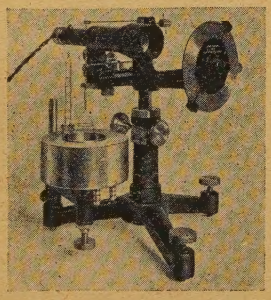
Inhaltsübersicht:

Die Phasenregel / Das monovariante Gleichgewicht Fest-Gasförmig (*Clausius-Clapeyron*sche Gleichung) / Das monovariante Gleichgewicht Flüssig-Gasförmig (*Van der Waals*sche Zustandsgleichung) / Das vollständige *P-T-V*-Modell bei normalen Schmelzen / Normaler Fall des Gleichgewichts Fest-Flüssig, Schmelzen, Erstarren / Das Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze unter Druck / Zwei feste Phasen bei gewöhnlichem Druck / Zwei Modifikationen, eine nur unter Druck / Rückläufige Schmelzkurven / Organische und anorganische Stoffe mit drei oder mehr Modifikationen ohne Tripelpunkte $S_1+S_2+S_3$ / Tripelpunkte Flüssig-Fest$_1$-Fest$_2$ / Wasser u. d. verschiedenen Eisarten / Der elektr. Widerstand von Metallen unter hydraulischem Druck / Metastabile Zustände bei Einstoffsystemen, Monotropie.

*

Unter Benutzung einer größeren Anzahl Abbildungen werden in vorliegender Schrift die heterogenen Gleichgewichte von Einstoffsystemen behandelt. Die Gleichgewichte fester Modifikationen wurden in deutschen Büchern über dieses Thema bisher kaum erwähnt. Sie machen einen beträchtlichen Teil des vorliegenden Buches aus. Viele Angaben sind den hervorragenden Arbeiten *Bridgmans* entnommen. Das ausführliche Register, getrennt nach anorganischen und organischen Körpern, nennt 212 Elemente und Verbindungen, darunter 45 organische.

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTRASSE



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer

A. KRUSS
Opt. Mech. Werkst.
Hamburg 39 a

Fast vollständige Jahrgänge

Kolloid-Zeitschrift 1926 – 1944

aus Privatbesitz abzugeben

Angebote unter No. 292 an TAV Leverkusen-Schlebusch 5

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT